



**Margarida Ferreira
Bastos**

**Estudo comparativo da composição química e
morfológica das madeiras *Eucalyptus globulus* e
*Eucalyptus nitens***



**Margarida Ferreira
Bastos**

**Estudo comparativo da composição química e
morfológica das madeiras *Eucalyptus globulus* e
*Eucalyptus nitens***

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto, coordenadora de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAIZ.

Este trabalho foi preparado no âmbito do projecto Inpactus – Produtos e Tecnologias Inovadoras a partir do Eucalipto, Projeto nº 21 874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº 246/Eixo II/2017

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Dmitry pela proposta do tema de trabalho, pela transmissão do seu conhecimento científico, pelo incentivo e pelo apoio dado ao longo da realização do trabalho.

À Doutora Paula Pinto, agradeço pela disponibilidade, preocupação, orientação e principalmente pelo incentivo para a realização desta dissertação.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e do Papel – RAIZ, pelo fornecimento das madeiras, disponibilização dos laboratórios e pelo fornecimento dos resultados relativos aos cozimentos das madeiras. Agradeço em particular à Doutora Inês Mota por todo o apoio prestado e pelo acompanhamento, amizade e disponibilidade durante este período e à Doutora Catarina Ferreira pelo acompanhamento na realização das caracterizações químicas das madeiras. A todos os outros elementos do RAIZ, agradeço pelo excelente acolhimento e auxílio face aos problemas encontrados.

À Beatriz Bandeira, cuja amizade e apoio foram essenciais, e em particular pelo companheirismo durante o ensaio dos açúcares.

A todos os elementos do Departamento de Química da Universidade de Aveiro que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho, em especial à Mestre Sandra Magina e à Mestre Inês Mendes.

Aos meus amigos João, Marco, Milene, Sebastião e Sónia, por me acompanharem não só este semestre, mas durante os últimos cinco anos. Agradeço os bons momentos, as pausas para café e por me ouvirem queixar nas ocasiões de maior nervosismo.

À minha família, por acreditar sempre em mim e pela compreensão nos momentos em que estive mais ausente.

Ao Válter, agradeço por ter estado ao meu lado nos bons e nos maus momentos, por acreditar em mim e por me incentivar a alcançar todos os meus objetivos. Sem ele não tinha conseguido.

palavras-chave

Eucalyptus, *globulus*, *nitens*, cozimento *kraft*, lenhinas, xilanas

resumo

A madeira de *Eucalyptus globulus* é a maior fonte de matéria-prima da indústria de pasta e papel dada a sua elevada aptidão papeleira comparativamente a outras espécies. Contudo, a oferta de *E. globulus* no mercado nacional é deficitária face às necessidades de consumo, pelo que atualmente são incorporadas outras espécies de eucalipto, em particular o *E. nitens*, para a produção de pasta, afetando as suas propriedades.

O objetivo deste trabalho é avaliar as diferenças de composição química e morfológica de duas madeiras do género *Eucalyptus* – *globulus* (Portugal) e *nitens* (Galiza) – que contribuem para as diferenças relacionadas com o comportamento e desempenho no cozimento *kraft*.

Os cozimentos *kraft* das madeiras revelaram a necessidade de uma maior carga de reagentes de cozimento do *E. nitens* (AA=19,2 % Na₂O) em comparação ao *E. globulus* (AA=15,6 % Na₂O) para obter pastas com índice kappa cerca de 16. A composição química sumária das madeiras foi estudada e a estrutura morfológica foi analisada por microscopia ótica e analisador de fibras. Os componentes macromoleculares das duas madeiras foram isolados seguindo uma metodologia específica para cada um: a lenhina foi isolada por acidólise suave com dioxano e a hemicelulose foi isolada a partir de holocelulose com dimetilsulfóxido (DMSO). As lenhinas foram caracterizadas por análise elementar, RMN de ¹H e RMN de ¹³C, ao passo que as xilanas foram caracterizadas por espectroscopia de RMN de ¹H e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Ambas as madeiras apresentam uma morfologia semelhante. Ainda assim, a madeira de *Eucalyptus nitens* possui uma menor densidade devido à maior abundância de vasos e menor espessura das paredes das células. A análise química das madeiras revelou que a madeira de *E. nitens* possui maior quantidade de lenhina e de compostos extratáveis polifenólicos e menor teor em celulose em relação ao *E. globulus*.

A partir da comparação da caracterização estrutural das lenhinas concluiu-se que ambas são do tipo S:G (86:14, razão obtida por RMN de ¹³C). Concluiu-se ainda que a estrutura da lenhina de *E. nitens* apresenta menor abundância de ligações β-O-4 e maior abundância de carbonos quaternários, revelando uma estrutura mais condensada, o que comparativamente com a lenhina de *E. globulus*, não favorece a deslenhificação. As xilanas das madeiras apresentam ligeiras diferenças no que se refere à sua estrutura. A xilana de *Eucalyptus nitens* apresenta um maior grau de substituição com ácidos urónicos e um peso molecular superior.

Em conclusão, o estudo paralelo das madeiras de *E. globulus* e *E. nitens*, em particular das características estruturais dos componentes macromoleculares, permitiu justificar o melhor desempenho do *E. globulus* no processo de produção de pastas celulósicas.

keywords

Eucalyptus, *globulus*, *nitens*, kraft pulping, lignin, xylan

abstract

Eucalyptus globulus wood is the largest source of raw material in the pulp and paper industry due to its high potential compared to other species. However, the *E. globulus* supply in the national market is deficient in relation to the consumption needs, and other *Eucalyptus* species, in particular *E. nitens*, are now incorporated into pulp production, affecting its properties.

The objective of this work is to evaluate the differences in chemical and morphological composition of two woods of the genus *Eucalyptus* – *globulus* (Portugal) and *nitens* (Galicia) – in order to evaluate their differences in kraft cooking behavior and performance.

The kraft cooking of both woods revealed the need for a higher load of cooking reagents for *E. nitens* (AA=19,2 % Na₂O) compared to *E. globulus* (AA=15,6 % Na₂O) to obtain pulps with kappa index about 16.

The chemical composition of the woods was studied, and the morphological structure was analyzed by optical microscopy and fiber analyzer. The macromolecular components of the two woods were isolated following specific methodology: the lignin was isolated by mild acidolysis with dioxane and the hemicellulose was isolated from holocellulose with dimethylsulfoxide (DMSO). Lignins were characterized by elemental analysis, ¹H NMR and ¹³C NMR. The xylans were characterized by ¹H NMR and gel permeation chromatography (GPC).

Both woods have a similar morphology. Nevertheless, the *Eucalyptus nitens* wood has a lower density due to the greater abundance of vessels and smaller fraction wall thickness. The chemical analysis of the wood showed that the *E. nitens* wood has a greater amount of lignin and extractable polyphenolic compounds and a lower content of cellulose compared with *E. globulus*.

The comparison of the structural characterization of the lignins allowed to conclude that both are S:G (86:14, ratio obtained by ¹³C NMR). It was also concluded that the structure of *E. nitens* lignin has a lower abundance of β-O-4 bonds and a higher abundance of quaternary carbons revealing a more condensed structure, the which compared to *E. globulus* lignin, does not favor the delignification. Wood xylan presents slight differences in their structure. *Eucalyptus nitens* xylan presents a higher degree of substitution with uronic acids and a higher molecular weight.

In conclusion, the parallel study of *E. globulus* and *E. nitens* wood, in particular the structural characteristics of the macromolecular components, allowed to justify the better performance of *E. globulus* in the pulp production process.

Índice

Índice de Figuras	xiv
Índice de Tabelas.....	xvi
Símbolos e Abreviaturas.....	xviii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. The Navigator Company e RAIZ	3
2.1.1. Contextualização do problema.....	4
2.2. Estrutura da Madeira.....	5
2.2.1. Estrutura Macroscópica.....	5
2.2.2. Estrutura Microscópica	6
2.2.2.1. Madeira das resinosas.....	7
2.2.2.2. Madeira das folhosas	7
2.3. Composição química da madeira.....	8
2.3.1. Celulose.....	10
2.3.2. Hemiceluloses	11
2.3.3. Lenhina	12
2.3.3.1. Ligações intramoleculares.....	14
2.3.4. Extratáveis.....	16
2.5. Comportamento processual das madeiras no cozimento <i>kraft</i> e branqueamento	18
2.5.1. Cozimento <i>kraft</i>	18
2.5.1.1. Breve descrição do processo	19
2.5.1.2. Variáveis do processo de cozimento	20
2.5.2. Branqueamento	22
2.5.3. Desempenho das madeiras de <i>Eucalyptus</i> no cozimento e branqueamento.....	22
3. Materiais e Métodos	25
3.1. Caracterização química das madeiras	25
3.1.1. Preparação da amostra para análise química.....	25
3.1.2. Metodologia analítica.....	25
3.2. Isolamento dos componentes macromoleculares da madeira	27
3.2.1. Lenhina	27
3.2.1.1. Extração alcalina	27

3.2.1.1. Isolamento da lenhina dioxano.....	27
3.2.2. Hemiceluloses	28
3.2.2.1. Isolamento das holoceluloses	28
3.2.2.1. Extração com DMSO	28
3.3. Caracterização dos componentes macromoleculares da madeira	28
3.3.1. Lenhina	28
3.3.1.1. Espectroscopia de RMN.....	28
3.3.1.2. Análise Py-GC/MS.....	29
3.3.2. Hemiceluloses	29
3.3.2.1. Análise preliminar	29
3.3.2.2. Espectroscopia de RMN.....	29
3.3.2.2. Cromatografia de permeação gel (GPC)	30
3.4. Cozimentos <i>kraft</i>	30
3.5. Caracterização morfológica das madeiras	30
3.5.1. Análises biométricas das fibras.....	30
4. Apresentação e Discussão de resultados.....	31
4.1. Caracterização da estrutura morfológica da madeira.....	31
4.1.1. Observação dos cortes histológicos	32
4.1.2. Análise biométrica das fibras.....	32
4.2. Caracterização química das madeiras	34
4.3. Caracterização estrutural dos componentes macromoleculares.....	37
4.3.1. Lenhina	37
4.3.1.1. Isolamento das lenhinas.....	37
4.3.1.2. Análise elementar	38
4.3.1.3. Caracterização estrutural das lenhinas.....	38
4.3.2. Hemiceluloses	44
4.3.2.1. Isolamento das hemiceluloses	44
4.3.2.2. Composição em monossacarídeos de xilanas.....	44
4.3.2.3. Caracterização estrutural	45
4.4. Efeito da composição química e caracterização estrutural dos componentes macromoleculares no cozimento <i>kraft</i>	49
5. Conclusões finais	51
6. Referências Bibliográficas	53

7. Anexos	59
7.1. Anexo A – Curvas de calibração	59
7.2. Anexo B – Espectroscopia de RAMAN	64
7.3. Anexo C – Exemplos de cálculo.....	65
7.4. Anexo D – Análise dos açúcares neutros.....	69
7.5. Anexo E – Análise Py/GC-MS	74

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação da secção transversal do tronco de uma árvore adulta.....	5
Figura 2 - Corte transversal de madeira de resinosa (a) e de folhosa (b). Na folhosa, o alinhamento das fibras (F) é interrompido através do desenvolvimento de vasos (V)	7
Figura 3 – Fórmula de estrutura de uma cadeia de celulose.....	10
Figura 4 - Representação da fórmula de estrutura da hemicelulose O-acetil-4-O-metilglucurono-β-D-xilana, em que Xylp ≡ xilopirranose, Ac ≡ CH ₃ CO e 4-O-Me-α-D-GlcpA ≡ Ácido 4-O-metil- α-D-glucopiranosilurónico.....	11
Figura 5 - Estrutura proposta da glucoronoxilana de <i>Eucalyptus globulus</i>	12
Figura 6 - Percursos da lenhina: I - Álcool p-hidroxicinâmico; II - Álcool coniferílico; III - Álcool sinapílico	13
Figura 7 - Tipos de grupos aromáticos presentes na lenhina	13
Figura 8 - Principais tipos de ligações entre monómeros de lenhina e dímeros associados.....	15
Figura 9 - Fórmulas de estrutura de alguns compostos extratáveis da madeira de <i>Eucalyptus</i> : (A) Composto alifático; (B) Composto terpénico; (C) Composto fenólico.....	17
Figura 10 - Imagem observada por microscopia ótica do corte transversal de (A) <i>Eucalyptus nitens</i> e (B) <i>Eucalyptus globulus</i> _{ST}	32
Figura 11 - Espectros de RMN de ¹³ C quantitativo das lenhinas (A) LNIT, (B) LGLO e (C) LGLO _{ST}	39
Figura 12 - Espectros de RMN de ¹ H das lenhinas (A) LNIT, (B) LGLO e (C) LGLO _{ST}	42
Figura 13 - Pirograma da análise Py-GC/MS da lenhina dioxano de <i>Eucalyptus nitens</i>	44
Figura 14 - Espectro de RMN de ¹ H das xilanas (A) XNIT, (B) XGLO e (C) XGLO _{ST} em D ₂ O..	47
Figura 15 - Expansão do espectro de RMN de ¹ H da xilana XGLO.....	47
Figura 16 - Cromatograma obtido por GPC de (A) XNIT, (B) XGLO _{ST} e (C) XGLO.....	48
Figura A.1. - Curva de calibração utilizada nos ensaios de pentosanas: Abs=0,0057×xilana (mg)+0,0189, R ² =0,9999.....	59
Figura A.2. - Curva de calibração da D-ramnose.....	60
Figura A.3. - Curva de calibração da D-arabinose.	60
Figura A.4. - Curva de calibração da D-xilose.....	61
Figura A.5. - Curva de calibração da D-manose.	61
Figura A.6. - Curva de calibração da D-galactose.	61
Figura A.7. - Curva de calibração da D-glucose.	61
Figura A.8. - Curva de calibração dos ácidos urónicos da XNIT. Abs=5,69×10 ⁻³ ×C _{GlcA} -2,22×10 ⁻² , R ² =0,997.....	62

Figura A.9. - Curva de calibração dos ácidos urónicos da XGLO. $Abs=1,55\times 10^{-3}\times C_{GlcA}-3,70\times 10^{-3}$, $R^2=0,991$	63
Figura B.1. - Espectros de transmitância (esquada) e refletância (direita) das madeiras de <i>E. nitens</i> e <i>E. globulus</i>	64
Figura C.1. - Cromatograma exemplo dos açúcares neutros da madeira de <i>E. nitens</i> obtido por GC-FID.	69
Figura C.2. - Cromatograma exemplo dos açúcares neutros da xilana XNIT obtido por GC-FID. .	69

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química das madeiras de <i>Eucalyptus globulus</i> e <i>Eucalyptus nitens</i>	9
Tabela 2 - Composição dos diferentes precursores da lenhina nas madeiras resinosas e folhosas ..	14
Tabela 3 - Abundância relativa (%) dos diferentes tipos de ligações presentes na lenhina de madeiras folhosas	15
Tabela 4 - Classificação dos processos de produção de pasta química.....	18
Tabela 5 - Metodologias analíticas e normas seguidas para a caracterização química das madeiras.	25
Tabela 6 - Resultados da deslenhificação kraft das madeiras de <i>E. nitens</i> , <i>E. globulus</i> e <i>E. globulus</i> _{ST}	31
Tabela 7 - Resultados obtidos das análises biométricas das fibras das pastas das madeiras de <i>E. nitens</i> e <i>E. globulus</i>	33
Tabela 8 - Caracterização sumária da amostra de madeira de <i>E. nitens</i> , <i>E. globulus</i> e <i>E. globulus</i> _{ST}	34
Tabela 9 - Composição média (% relativa) em monossacarídeos em % m/m na madeira sem extratáveis	36
Tabela 10 - Rendimento relativo ao isolamento por acidólise das lenhinas das madeiras	38
Tabela 11 - Análise elementar e fórmulas empíricas das unidades de fenilpropano que constituem a lenhina das madeiras.	38
Tabela 12 - Regiões de integração dos espectros de RMN de ¹³ C e respectivas estruturas predominantes	39
Tabela 13 - Frequência dos diferentes elementos estruturais da lenhina dioxano obtidas por RMN de ¹³ C	40
Tabela 14 - Frequência de elementos estruturais obtida por análise de RMN de ¹ H das lenhinas acetiladas LNIT e LGLO e LGLO _{ST}	42
Tabela 15 - Rendimentos do isolamento com DMSO das xilanas XNIT e XGLO.....	44
Tabela 16 - Composição em monossacarídeos e ácidos urónicos das hemiceluloses isoladas XNIT, XGLO e XGLO _{ST}	45
Tabela 17 - Conteúdo relativo em grupos acetilados em unidades estruturais das xilanas XNIT, XGLO e XGLO _{ST}	46
Tabela 18 - Peso molecular médio das xilanas das madeiras.....	48
Tabela A.1. - Marca, pureza e massa adicionada de cada açúcar adicionado às soluções padrão. ...	60
Tabela A.2. - Volume adicionado de ácido glucurónico (213 µg·mL ⁻¹) em µL e de H ₂ O e concentração (µg·mL ⁻¹) de cada solução padrão (<i>E. nitens</i>).....	62

Tabela C.1. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na madeira de <i>E. nitens</i> determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.	70
Tabela C.2. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da madeira de <i>Eucalyptus nitens</i> ..	70
Tabela C.3. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na madeira de <i>E. globulus</i> _{ST} determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.	71
Tabela C.4. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> _{ST}	71
Tabela C.5. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na XNIT determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.	72
Tabela C.6. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da xilana XNIT.	72
Tabela C.7. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na XGLO _{ST} determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.....	72
Tabela C.8. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da xilana XGLO _{ST}	73
Tabela C.9. - Monómeros fenólicos derivados da pirólise da lenhina dioxano de <i>Eucalyptus nitens</i> e respectivas percentagens relativas.	74

Símbolos e Abreviaturas

AA	Carga alcalina ativa
Abs	Absorvância
AE	Carga alcalina efetiva
Ara	Arabinose
CEM	Consumo específica da madeira
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-<i>d</i>₆	Dimetilsulfóxido deuterado
FID	Detetor de ionização de chama
G	Unidades do tipo guaiacilo
Gal	Galactose
GC	Cromatografia de gás
GC-MS	Cromatografia de gás – Espectrometria de massa
Glc	Glucose
GlcA	Ácido glucurónico
GPC	Cromatografia de permeação em gel
H	Unidades do tipo hidroxifenilo
Hm	Hidromódulo
HexAs	Ácidos hexurónicos
IK	Índice kappa
IS	Índice de sulfureto ou sulfidez
K-H	Kürschner-Hoffer
LGLO	Lenhina dioxano de <i>Eucalyptus globulus</i>
LM	Lamela média
LNIT	Lenhina dioxano de <i>Eucalyptus nitens</i>
Man	Manose
MeGlcA	Ácido 4- <i>O</i> -metilglucurónico
MeGlcA-2Gal	Ácido 4- <i>O</i> -metilglucurónico substituído em <i>O</i> -2 com uma unidade de galactose
MFF	m-fenilfenol
Mw	Peso molecular médio ponderado
MWL	<i>Milled Wood Lignin</i>
NIR	<i>Near infrared spectroscopy</i>
OAc	Grupo acetilo
PI	Padrão interno

RD	Rendimento depurado
Rha	Ramnose
RMN de ¹³C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ¹H	Ressonância magnética nuclear de próton
RT	Rendimento total
S	Unidade do tipo seringilo
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
TMSP	3-(trimetisilil) propionato- <i>d</i> ₄ de sódio
TR	Tempo de retenção
UFP	Unidade de fenilpropano
XGLO	Xilana isolada de <i>Eucalyptus globulus</i>
XNIT	Xilana isolada de <i>Eucalyptus nitens</i>
Xyl	Xilose
Xylp	Xilopirranose
Xyl-2Ac	Unidades de xilose com substituição por OAc em <i>O</i> -2
Xyl-3Ac	Unidades de xilose com substituição por OAc em <i>O</i> -3
Xyl-2,3Ac	Unidades de xilose com substituição por OAc em <i>O</i> -2 e <i>O</i> -3
Xyl-3Ac-	Unidades de xilose com substituição simultânea em <i>O</i> -3 por OAc e em <i>O</i> -2 por
2GlcA	MeGlcA

1. Introdução

O eucalipto, pertencente ao género *Eucalyptus* e originário da Austrália, é a principal fonte de matéria-prima da indústria nacional de pasta para a produção de papel dada a sua elevada potencialidade papelreira. A área de cultivo do eucalipto alargou-se a partir dos anos 50 por razões tecnológicas e económicas, como a rápida adaptação às condições climáticas de Portugal, a potencialidade dos solos para a produtividade em várias regiões, a elevada qualidade do material como matéria-prima e a expansão da respetiva indústria [1]. Atualmente, a espécie florestal que ocupa maior área em Portugal continental é o eucalipto com 812 mil hectares, seguido do sobreiro e do pinheiro bravo [2].

Devido ao seu crescimento rápido e abundância em território português, o *Eucalyptus globulus* revelou-se uma boa matéria-prima para a produção de pasta e papel, sendo por isso utilizado pela primeira vez nas instalações fabris de Cacia, Aveiro, no ano de 1957 [3]. Por possuir um elevado teor de celulose, um baixo teor de lenhina, um ciclo de crescimento curto (o *E. globulus* é uma das poucas espécies de eucalipto que atinge a máxima de crescimento em menos de 15 anos) e um consequente consumo reduzido de químicos, as árvores do género *Eucalyptus* representam um menor custo de investimento e de produção, conduzindo a um maior rendimento de pasta.

Em 2016, o setor da pasta e do papel manteve os seus níveis de crescimento, tendo-se registado um aumento na ordem de 3,6 % na produção total de papel. No mesmo ano, o consumo e a aquisição de madeira de eucalipto aumentaram em 0,5 % e 2,8 %, respetivamente, representando um consumo de cerca de $7,8 \times 10^6$ m³ de madeira e uma produção de pasta de $2,6 \times 10^6$ ton.

Atualmente, grande parte das pastas comercializadas é proveniente de misturas de diferentes espécies, sendo esse um dos fatores mais importantes no processo de cozimento dado que condiciona não só as características, mas também as propriedades da pasta, uma vez que as madeiras, principalmente das folhosas, apresentam uma grande variabilidade em termos de composição química e estrutura. Para além do *Eucalyptus globulus*, outras espécies de eucalipto são também utilizadas na fabrico de papel, como o *E. nitens*, *E. maidenii*, *E. grandis* e *E. dunnii*, apesar da falta de bibliografia disponível sobre a caracterização química das mesmas [4].

Devido ao aumento da importância que o *Eucalyptus* assumiu ao longo das últimas décadas como matéria-prima na indústria papelreira, em especial o *E. globulus*, houve igualmente um consequente aumento do interesse no estudo das suas características químicas e morfológicas, principalmente aquelas que afetam o seu desempenho nos processos de cozimento e de branqueamento e as propriedades das pastas. Assim, o comportamento químico dos constituintes da madeira durante o cozimento *kraft* tem sido uma das áreas de investigação de maior importância.

Nessa perspectiva, este trabalho tem como objetivo o estudo e avaliação das diferenças de composição química e morfológica de duas madeiras do género *Eucalyptus* – *E. globulus* e *E. nitens* – para posterior discussão das diferenças de desempenho e comportamento destas madeiras no processo de cozimento.

De forma a enquadrar o tema da dissertação e a discussão dos resultados obtidos, esta encontra-se organizada em cinco capítulos. No capítulo 1 efetua-se uma breve contextualização do trabalho e apresentam-se os principais objetivos. No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica com os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão dos objetivos deste trabalho: descreve-se de forma sucinta a estrutura da madeira do ponto de vista morfológico e a composição química da madeira, em particular de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. É ainda abordado o comportamento processual das madeiras no cozimento *kraft*, dando ênfase às madeiras em estudo. Uma breve descrição dos procedimentos e metodologias do trabalho experimental efetuado encontra-se no capítulo 3, e no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e consequente análise e discussão dos mesmos. Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho, assim como uma apreciação geral dos objetivos atingidos e algumas perspetivas de trabalho futuro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. The Navigator Company e RAIZ

Com uma posição de grande relevo no mercado internacional da pasta e do papel, a The Navigator Company [3] é uma das marcas portuguesas mais fortes no mercado internacional. A sua estrutura produtiva atua em quatro polos industriais que constituem grandes referências na indústria da pasta e do papel, localizados em Cacia, Figueira da Foz, Setúbal e Vila Velha de Rodão.

O início da sua atividade remonta a 1953, quando a então Companhia Portuguesa de Celulose arrancou no complexo de Cacia com a produção de pasta crua de pinho. Quatro anos mais tarde, é pioneira a nível mundial na produção de pasta de papel branqueada a partir de eucalipto pelo processo *kraft*, afirmando o seu sentido de inovação e desenvolvimento. A atividade em Setúbal iniciou-se em 1964 pela empresa Socel – Sociedade Industrial de Celulose, SARL – produzindo pasta branqueada de eucalipto. É apenas em 1976 que é constituída a Portucel – Empresa de Celulose e Papel de Portugal EP – resultante da nacionalização da indústria da celulose, integrando uma série de fábricas produtoras. A fábrica de pasta da Figueira da Foz iniciou a sua atividade em 1984 pela empresa Soporcel – Sociedade Portuguesa de Papel, S.A..

Em 1996, a empresa criou o Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAIZ – responsável pelas atividades de investigação e desenvolvimento nas áreas florestais e industriais do grupo. Em parceria com algumas universidades, o RAIZ tem como objetivo transformar o conhecimento adquirido em tecnologia e serviços nas áreas da floresta, pasta, papel e biorrefinarias, otimizando as vantagens competitivas da The Navigator Company [5].

Em 2001, após uma reestruturação do grupo e integração de outras empresas, é formado o Grupo Portucel Soporcel, através da aquisição integral de ambas as empresas, formando-se então o maior grupo produtor de papéis finos não revestidos da Europa. A nova Fábrica de Papel de Setúbal é inaugurada em 2009, a qual conta com a maior e mais sofisticada máquina do mundo para a produção de papéis finos de escritório e para a indústria gráfica. Tal investimento concedeu à empresa o estatuto de líder europeu na produção de papéis finos de impressão e escrita não revestidos (UWF).

Visando um plano de desenvolvimento para um novo ciclo de crescimento e diversificação, a empresa adquiriu em 2015 a AMS BR Star Paper S.A., considerado o produtor de papel *tissue* mais eficiente e rentável na Península Ibérica [3].

Em 2016 surgiu então a necessidade de criar de uma nova marca comum que unisse todo o grupo, fazendo-se assim a alteração do nome do até então Grupo Portucel Soporcel para The Navigator Company. Esta nova identidade oferece uma imagem mais moderna e apelativa a um dos maiores grupos empresariais nacionais com uma forte componente internacional [6].

A The Navigator Company tem seguido uma estratégia de inovação e desenvolvimento de marcas próprias que hoje representam mais de 62 % das vendas de produtos transformados, merecendo particular destaque a marca Navigator, líder mundial no segmento Premium de papéis de escritório.

2.1.1. Contextualização do problema

Plantações de madeira de eucalipto, como o *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* representam, nos dias de hoje, as principais fontes de matéria-prima para a indústria de pasta e papel na Península Ibérica e América do Sul [7]. A The Navigator Company gere cerca de 120 mil hectares de floresta, sendo a principal cultura nos viveiros do grupo de *E. globulus*, seguindo uma política de gestão sustentável de forma a assegurar as necessidades das atividades de florestação da Companhia [8].

No entanto, relativamente a fatores de produção na empresa, em 2016 foi registado um incremento no volume de madeira abastecido às fábricas produtoras de pasta, proveniente essencialmente do mercado espanhol e de importação. Recorreu-se à importação da madeira uma vez que a oferta de eucalipto no mercado português se mantém deficitária face às necessidades de consumo instaladas, sendo o mercado espanhol aquele que em mais contribuiu para o abastecimento da madeira, refletindo um incremento superior a 33 % [9]. O aumento do recurso a madeira importada agravou o custo global de aquisição. Contudo, a importação de madeira ibérica e extraibérica, como o *Eucalyptus nitens*, continua a ser necessária para compensar as lacunas do mercado nacional, processo que condiciona a rentabilidade do setor.

A decisão sobre qual espécie de eucalipto utilizar nas plantações obedece maioritariamente a critérios de silvicultura ou de adaptabilidade a uma região, apesar de algumas madeiras serem pouco atrativas para o processo industrial a que se destinam. Dentro de todas as características e propriedades da madeira que possuem um efeito direto sobre o desempenho do processo industrial de produção de pasta, o consumo específico da madeira (CEM) e a densidade básica são as de maior importância. Madeiras mais densas e com menor teor de lenhina oferecem melhores e menores consumos específicos, ou seja, menores volumes de madeira serão requeridos para a produção de uma tonelada de pasta. O *Eucalyptus globulus* é uma espécie de alta densidade básica (0,5 a 0,6 g·cm⁻³), sendo assim uma matéria-prima muito apreciada pelos fabricantes de pasta. Por outro lado, tanto o *E. nitens*, como o *E. grandis*, entre outros, são espécies que, em geral, nas plantações florestais produzem madeiras de baixa densidade básica (0,4 a 0,48 g·cm⁻³), traduzindo-se num CEM mais elevado [10, 11].

Desta forma, em caso de insuficiência da produção nacional de madeira, em quantidade ou em qualidade, a indústria de pasta e papel portuguesa deverá ter de aumentar a quantidade de madeira importada, seja de Espanha ou extra-ibérica, pois a realização de novas plantações florestais está

sujeita à autorização das entidades competentes, o que poderá limitar o potencial produtivo nacional e a disponibilidade de matéria-prima [9].

2.2. Estrutura da Madeira

O tipo de madeira utilizado na produção de papel é um dos parâmetros do processo de maior importância na qualidade do produto final, uma vez que características morfológicas e composições químicas diferentes conduzem à obtenção de pasta e papel com diferentes propriedades, implicando assim a necessidade de condições processuais diferentes.

As plantas pertencentes às Espermatófitas, isto é, plantas que produzem sementes e têm um sistema condutor, são aquelas que apresentam interesse industrial para a produção de papel. Encontram-se divididas em Gimnoespermicas – plantas sem frutos, em que a semente não se encontra protegida, como por exemplo o pinheiro – e Angiospermicas – plantas com frutos e com a semente protegida, como o eucalipto. Comercialmente, são normalmente chamadas de resinosas e folhosas, respetivamente [12].

Para uma melhor compreensão da madeira e das principais diferenças entre madeiras resinosas e folhosas, é apresentado de seguida um breve estudo à sua estrutura macroscópica e microscópica.

2.2.1. Estrutura Macroscópica

A madeira é um conjunto heterogêneo de diferentes tipos de células com propriedades específicas próprias que desempenham várias funções vitais, como a condução de líquido, transformação, armazenamento e transporte de substâncias nutritivas e sustentação do vegetal [13]. Na Figura 1 é apresentada uma secção reta transversal do tronco de uma árvore adulta, na qual se distinguem os principais tecidos que a compõem: a casca, o floema, o câmbio, o alburno, a medula e o cerne.

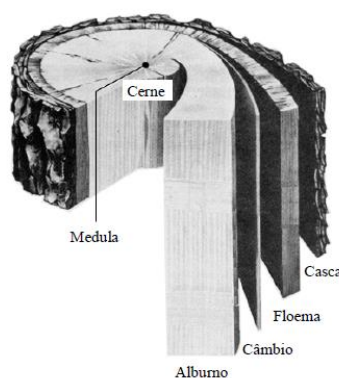


Figura 1 – Representação da secção transversal do tronco de uma árvore adulta [14].

A casca é constituída internamente pelo floema, um conjunto de tecidos vivos especializados para a condução da seiva elaborada e, exteriormente, pela periderme. Para além do armazenamento

e condução de nutrientes exercidos pelo floema, a casca tem como função proteger o vegetal contra o ressecamento, ataques fúngicos e variações climáticas [12].

O câmbio é um conjunto de células vivas, isto é, apto para gerar novos elementos celulares, constituído por uma camada de células situada entre o xilema e o floema. Apesar de só surgir no final do primeiro ano de crescimento, permanece ativo durante toda a vida do vegetal e é responsável pela formação dos tecidos secundários que constituem o xilema e a casca [12, 13].

Na secção transversal do xilema, a principal fonte de material fibroso da árvore, identificam-se ainda duas zonas: o cerne (parte interna) e o alburno (parte externa). Enquanto o câmbio e o floema são constituídos por células vivas, o cerne é constituído por tecidos mortos, desempenhando o importante papel de conferir suporte mecânico à árvore. Por sua vez, é no alburno que ocorre o transporte de água e minerais, assim como outras atividades biológicas, como a defesa de parasitas e o armazenamento de nutrientes [12]. Por possuir um tecido mais compacto e com baixo teor de nutrientes, o cerne é muito menos suscetível à ação de agentes degradadores e apresenta elevada durabilidade.

Em regiões caracterizadas por climas temperados, os anéis de crescimento representam habitualmente o incremento anual da árvore. A cada ano é acrescentado um anel ao tronco, razão pela qual são também denominados por anéis anuais e cuja contagem permite saber a idade da árvore [15].

A medula é a parte central do caule estendendo-se por todo o comprimento do tronco, ou seja, é a região inicial de crescimento de uma árvore, cuja função é a de armazenar substâncias nutritivas e a condução ascendente de líquidos. Por ser constituída por tecido parenquimático, a medula é uma região suscetível a apodrecimento causado por fungos [13].

2.2.2. Estrutura Microscópica

Microscopicamente, a anatomia da madeira das folhosas difere da das resinosas pois apresenta uma estrutura mais elaborada e complexa, uma vez que é constituída por células específicas para funções distintas.

No caso das resinosas, estas são constituídas por um número limitado de tipos de células mais uniformes (normalmente três axiais e duas radiais), em contraste da madeira das folhosas, a qual é constituída por um maior número de células axiais com morfologia celular maior (5 axiais e 2 radiais) [16]. Na Figura 2 é apresentada a representação da estrutura geral das madeiras das resinosas e folhosas, respetivamente.

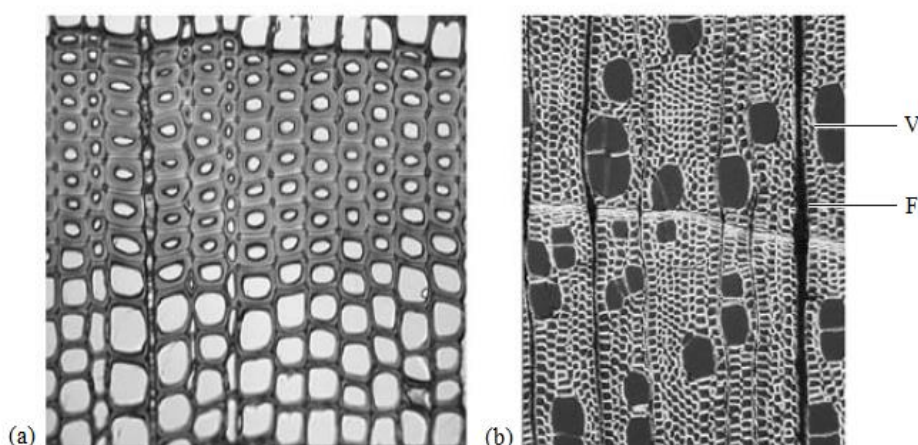


Figura 2 - Corte transversal de madeira de resinosa (a) e de folhosa (b). Na folhosa, o alinhamento das fibras (F) é interrompido através do desenvolvimento de vasos (V) [16].

2.2.2.1. Madeira das resinosas

As resinosas apresentam uma estrutura simples, constituída maioritariamente por dois tipos de células – traqueídeos e raios (parênquima longitudinal e radial).

Os traqueídeos são células alongadas e estreitas, que têm como função a condução de água e nutrientes das raízes para o topo e suporte. São característicos das árvores resinosas, onde as células são mais longas com comprimento médio entre 3 a 5 mm, de menor diâmetro, entre 20-80 μm e com menor número de pontuações [17]. O alinhamento regular em linhas radiais é uma característica das resinosas. A proporção de volume de madeira ocupada por traqueídeos, ou fibras, como são chamadas pela indústria papeleira, é de 90-95 % [12].

Os raios prolongam-se no sentido da casca para a medula e são elementos que desempenham primordialmente a função de armazenamento de substâncias nutritivas, dispostas radialmente no tronco, ocupando a proporção de volume na madeira de 5-10 % [17].

2.2.2.2. Madeira das folhosas

A estrutura da madeira das folhosas apresenta uma maior variedade de elementos morfológicos do que a madeira das resinosas, cada um especializado para diferentes funções: as fibras, as células de parênquima e os elementos de vaso [17].

Os elementos fibrosos, sendo essencialmente células libriformes e traqueídeos, têm como principal função assegurar a sustentação da árvore, embora em algumas madeiras essas fibras também tenham a função de transporte de água [16]. Estes elementos podem constituir entre 30-75 % do volume da madeira folhosa, dependendo da espécie, apresentam um comprimento entre 0,7 e 2,0 mm e uma largura de 14-40 μm [13, 16].

As fibras da madeira das folhosas são de menor dimensão do que os traqueídeos da madeira das resinosas, apresentando paredes celulares mais espessas e diâmetros mais pequenos, permitindo assim a distinção das madeiras de folhosas e resinosas como madeira de fibra curta e fibra longa, respetivamente [18].

Os vasos são estruturas formadas por uma junção de células perfuradas, chamadas elementos de vaso, que comunicam entre si, formando longos canais que conduzem água e nutrientes das raízes para o topo nas árvores folhosas, onde as células são mais curtas (0,19-1,33 mm), de maior diâmetro (20-300 μm) e com muitas pontuações nas paredes horizontais [17]. As pontuações características das paredes dos vasos são usadas para a identificação de espécies de madeira em pastas [16]. A proporção de volume da madeira ocupado por este elemento é cerca de 25 % [13].

As células de parênquima funcionam como células de armazenamento de nutrientes e nas madeiras folhosas representam cerca de 5,3-34,1 % do volume da madeira [17].

O género *Eucalyptus* engloba mais de 500 espécies, sendo que, dentro do mesmo género, existem diferenças anatómicas e morfológicas que afetam a capacidade e desempenho da madeira nos processos de cozimento e branqueamento [19]. Blakely (1955) evidenciou que dentro do género *Eucalyptus* existe uma divergência na sua anatomia, ao nível do arranjo dos vasos e da distribuição do parênquima no tipo de fibras constituintes das zonas cristalinas da madeira [19].

A madeira de *Eucalyptus* apresenta vasos em abundância, geralmente variando entre 5 a 11 por mm^2 . Estes são, na sua maioria, curtos e isolados, com arranjos oblíquos, possuindo um elevado número de pontuações. Uma das características da madeira deste género é a presença de tiloses, isto é, prolongamentos da parênquima para o interior dos vasos [12, 20]. Contudo, verificou-se a ausência de tiloses no *E. nitens* e em outras espécies, como por exemplo *E. delegatensis*, *E. fraxinoides* e *E. regnans* [19]. Noutros casos as tiloses preenchem completamente os vasos, obstruindo-os e provocando uma perda considerável de permeabilidade na madeira [12].

As áreas e distribuições dos vasos presentes nas madeiras dos *Eucalyptus globulus* e *nitens* variam de forma consistente e significativa, dentro dos anéis anuais. Estudos revelam a existência de uma área livre de vasos na primeira madeira de primavera do *E. nitens*, em que as propriedades da fibra são bastante diferentes [21].

Os raios, isto é, células de parênquima orientadas radialmente, apresentam pontuações com aberturas grandes e ovais. Os traqueídeos estão presentes abundantemente em todas as espécies [19].

2.3. Composição química da madeira

A madeira é um material constituído essencialmente por polissacarídeos (67-77 %) e lenhina (19-30 %), sendo os polissacarídeos da madeira a celulose (40-50 %), as hemiceluloses (15-30 %) e as pectinas (1-3 %). A madeira inclui ainda na sua composição componentes de baixo peso molecular, como os extratáveis (1,0-2,5 %) e ainda uma fração de material inorgânico denominado

como cinzas (<1 %) [22]. A composição química da madeira pode variar dentro da mesma espécie, de acordo com a localização geográfica da árvore, conforme revelam alguns estudos [23, 24].

A dificuldade da quantificação dos componentes da madeira não reside tanto na variedade de diferentes compostos, visto que estes normalmente têm uma composição química e comportamento bastante distintos, mas antes na associação supramolecular/estrutural e química destes compostos na parede celular. Os esquemas da análise química das madeiras variam muito, dependendo da origem de cada espécie [25].

A natureza da madeira, nomeadamente a variedade entre espécies, mais do que qualquer outra variável do processo de produção de pasta celulósica, é a principal responsável pelas diferenças na qualidade do produto final. Diferentes espécies requerem diferentes condições processuais no cozimento e no branqueamento para se atingir o mesmo grau de deslenhificação e brancura. Como matéria-prima biológica para a indústria papeleira em Portugal, o eucalipto está sujeito a grande variabilidade, tanto morfológica como química, que se traduz em impactos ao nível do desempenho processual. Assim, torna-se essencial o conhecimento da química da madeira de forma a compreender o seu comportamento nos processos de cozimento e de branqueamento, melhoria da qualidade do produto final e redução do impacto ambiental [22, 26]. Na Tabela 1 apresenta-se uma comparação dos valores médios relativos à composição química média das madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*.

Tabela 1 - Composição química* das madeiras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens* [4,15, 32–35, 22–24, 27–31].

Parâmetro	<i>Eucalyptus nitens</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>
Celulose K-H	45,0 - 48,3	50,0 – 52,3
Lenhina	25,2-30,4	20,4 – 31,9
Lenhina insolúvel	22,3-29,0	18,7 – 22,1
Lenhina solúvel	3,2	1,6 – 3,7
Extratáveis etanol/tolueno	4,4	1,5 – 2,5
Solub. em água quente	1,2 – 2,9	1,2 – 3,6
Pentosanas	-	14,1 – 21,6
Cinzas	0,4	0,3 – 1

*Valores médios, em percentagem, em relação à massa de madeira.

É possível verificar que, das duas espécies consideradas, o *E. globulus* apresenta um teor mais elevado de celulose e um menor teor de lenhina, o que, em parte, justifica o facto desta espécie ser especialmente apta para a produção de pastas *kraft* branqueadas.

2.3.1. Celulose

A celulose é um homopolímero natural, estereoregular, linear e não ramificado, formado por unidades de anidro- β -D-glucopiranosose ($C_6H_{10}O_5$), unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Essa configuração β só é possível pela rotação de 180° da unidade de glucose adjacente, logo, a unidade estrutural da cadeia que se repete é o dissacarídeo celobiose [13] (com 1,03 nm de comprimento [25]), como representado na Figura 3, e não a glucose. O número de unidades de glucose determina o grau de polimerização da celulose, o qual varia de acordo com a espécie, natureza das células e a camada da parede. Na madeira nativa, o grau de polimerização da celulose é de cerca de 5000-10000 [22, 25].

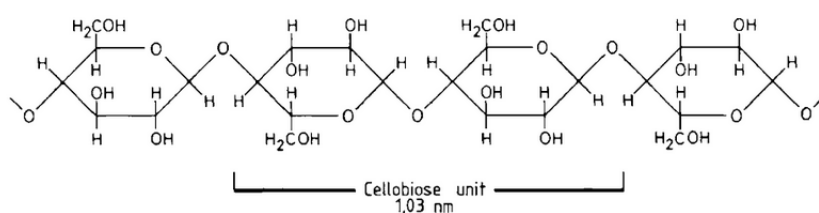


Figura 3 – Fórmula de estrutura de uma cadeia de celulose [25].

Devido às suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, a celulose representa o componente básico da parede celular, encontrando-se essencialmente na parede secundária.

A celulose na madeira apresenta uma estrutura fibrilar, pelo que, as moléculas, ao organizarem-se em microfibrilas, podem dar origem a zonas muito organizadas (zonas cristalinas) ou desorganizadas (zonas amorfas) alternadas. A reatividade da celulose pode ser afetada pela sua estrutura supramolecular, sendo as zonas amorfas mais facilmente acessíveis aos reagentes de cozimento e de branqueamento do que as zonas cristalinas [26]. Como consequência da sua estrutura fibrosa e ligações de hidrogénio fortes, a celulose é insolúvel na maior parte dos solventes orgânicos e apresenta uma baixa reatividade.

O anel da celulose pode ter várias conformações, sendo que a configuração β permite formar cadeias retilíneas muito grandes. Como essa configuração apresenta menor energia, é mais estável e mais favorável [36].

Estabelecem-se pontes de hidrogénio intramoleculares entre os grupos hidroxilo em C6 e o hidroxilo em C2 de dois resíduos de glucose adjacentes, e ainda entre o grupo hidroxilo em C3 e o oxigénio do anel piranosídeo do anel adjacente. As pontes de hidrogénio intra e intermoleculares estão na origem da rigidez da cadeia de celulose e da formação de estruturas primárias organizadas – as fibrilas elementares –, respetivamente [25].

A rigidez, a densidade e outras propriedades mecânicas da madeira devem-se ao elevado grau de ordem, cristalinidade e das microfibrilas de celulose.

A celulose da madeira de *Eucalyptus*, em particular de *E. globulus*, possui um grau de cristalinidade de 69 % que, após o cozimento *kraft*, aumenta para 74 %, determinado por difração de raios-X. Tal pode ser explicado pela dissolução/degradação da zona amorfa da celulose e ao aumento do nível de organização da celulose para-cristalina durante o processo de co-cristalização parcial dos cristalinos [13].

2.3.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses pertencem à fração de polissacarídeos heterogêneos que diferem da celulose por serem constituídos por diferentes monossacarídeos, para além de se apresentarem, na sua maioria, como cadeias ramificadas e de menor comprimento. As hemiceluloses são heteropolímeros constituídos por várias unidades de monossacarídeos, os quais incluem pentoses (β -D-xilose e α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glucose e α -D-galactose) e ácidos urónicos (ácido β -D-glucurónico, ácido α -D-4-O-metilglucurónico e ácido α -D-4-O-galacturónico), apresentando ligações glicosídicas maioritariamente do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ [25]. As hemiceluloses mais importantes presentes na parede celular são as xilanas e as glucomananas.

A quantidade, composição, grau de ramificação e arranjo espacial das hemiceluloses difere, dentro da mesma espécie e ao longo da árvore, com o tipo de célula e a sua localização na parede celular. Estas apresentam um grau de polimerização inferior ao da celulose sendo que nas folhosas é de cerca de 200 [13].

As hemiceluloses são relativamente fáceis de hidrolisar em ácido aos seus componentes monoméricos. Nas folhosas, a hemicelulose predominante é a xilana (*O*-acetil-4-*O*-metilglucurono- β -D-xilana) (Figura 4), juntamente com pequenas quantidades de glucomanana; nas resinosas, predominam as galactoglucomananas e algumas xilanas. Estas últimas também são vulgarmente designadas de pentosanas uma vez que, após hidrólise, se obtêm maioritariamente pentoses [13], [22].

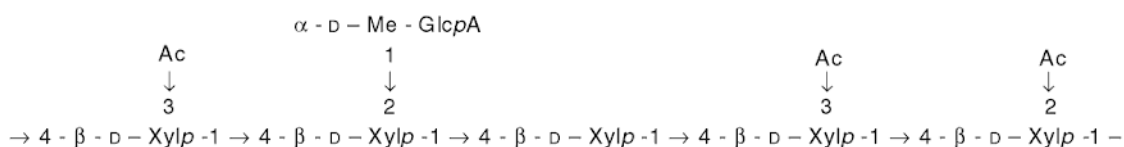


Figura 4 - Representação da fórmula de estrutura da hemicelulose *O*-acetil-4-*O*-metilglucurono- β -D-xilana, em que Xylp \equiv xilopirranose, Ac \equiv CH₃CO e 4-*O*-Me- α -D-GlcpA \equiv Ácido 4-*O*-metil- α -D-glucopiranosilurónico (adaptado [12]).

Como as xilanas são uma das principais fontes de grupos acetilados nas madeiras de eucalipto, estas desempenham um papel fundamental, por exemplo, no consumo de carga alcalina durante a produção de pasta celulósica para produção de papel [37]. Estudos demonstram que as xilanas de três espécies de *Eucalyptus* (*E. globulus*, *E. urograndis* e *E. grandis*) apresentam a particularidade da presença de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico substituído em *O*-2 (sMeGlcA) com unidades de

galactose ou glucose, representando 25-35 % do total dos grupos de ácido urónico [26, 38]. Os grupos de sMeGlcA constituem pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas, presentes nas paredes celulares, de acordo com os dados obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C [26]. Esses pontos de ligação contribuem ainda para uma maior estabilidade e retenção da xilana durante o cozimento *kraft*, uma vez que estas resistem às condições alcalinas do cozimento.

Com base em resultados experimentais [37] obtidos por metilação e RMN, a estrutura empírica da xilana de *Eucalyptus globulus* ramificada com unidades de galactose e glucose pode ser proposta como ilustrado na Figura 5.

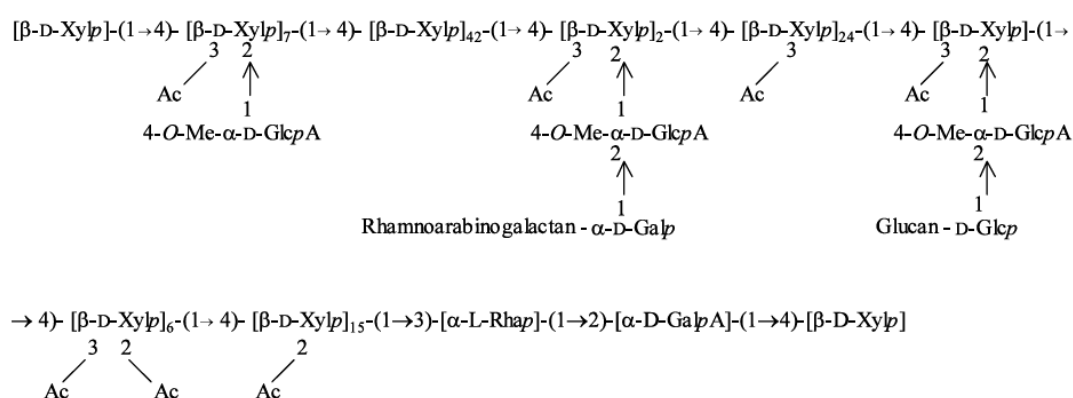


Figura 5 - Estrutura proposta da glucoronoxilana de *Eucalyptus globulus* [37].

Estudos revelam ainda que as xilanas das madeiras de eucalipto apresentam composições estruturais semelhantes, sendo que o que varia significativamente é a composição de cada componente. Como diferentes madeiras de eucalipto necessitam de quantidades variáveis de alcalinidade ativo para atingir um determinado índice kappa (IK, proporcional ao teor de lenhina restante na pasta cozida), existe uma variação significativa nas perdas de xilanas ao longo do processo de cozimento entre espécies, tendo sido observadas perdas de 39 e 41 % para o *E. globulus* e *E. nitens*, respetivamente. Ainda assim, ambas as espécies apresentam o maior teor de xilanas (superior a 17 %) nas pastas, relativamente a outras espécies de eucalipto estudadas [38]. O facto do *E. nitens* apresentar uma das menores retenções de xilanas no cozimento é justificado pelo baixo grau de substituição com grupos sMeGlcA, de 2,1 MeGlcA/10 xiloses, traduzindo-se numa diminuição da solubilidade da xilana nos reagentes alcalinos [38, 39].

2.3.3. Lenhina

A lenhina é, a seguir à celulose, o polímero mais abundante presente nas plantas, responsável por conferir rigidez às paredes celulares e as manter ligadas entre si. A lenhina é um heteropolímero aromático, não estereoregular, altamente ramificado e com uma estrutura complexa tridimensional,

formado por unidades de fenilpropano unidas por vários tipos de ligações [25]. Por este motivo, a lenhina não pode ser descrita por uma fórmula molecular simples como no caso dos polissacarídeos.

Os álcoois *p*-hidroxicinâmico, coniferílico e sinapílico são os precursores biossintéticos da lenhina. São derivados do propifenol, diferenciando-se entre si no número de grupos metoxilo substituintes ligados ao anel, como apresentado na Figura 6. Os tipos de unidades aromáticas que constituem a estrutura da lenhina são designados por unidades *p*-hidroxifenilpropano (H), guaiacilpropano (G) e seringilpropano (S), conforme o número de grupos metoxilo que possuam, como apresentado na Figura 7 [13].

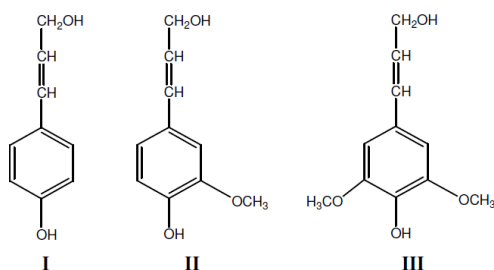


Figura 6 - Precursores da lenhina: I - Álcool *p*-hidroxicinâmico; II - Álcool coniferílico; III - Álcool sinapílico [20].

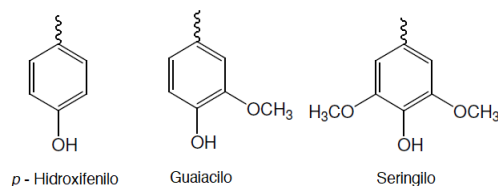


Figura 7 - Tipos de grupos aromáticos presentes na lenhina [20].

A lenhina, embora esteja distribuída por toda a parede celular, existe em maior concentração na lamela média, funcionando como agente aglutinante das fibras [22]. As concentrações de lenhina variam nos diferentes níveis hierárquicos da madeira, nas diferentes espécies e partes da árvore, assim como no interior da madeira do tronco (madeira de primavera vs madeira de outono). A estrutura da lenhina difere entre os tipos de plantas, tipos de tecidos, tipos de células e nas diferentes camadas da parede celular [13].

Os três precursores biossintéticos, na forma de radicais fenoxilo e nas suas formas de ressonância, reagem entre si aleatoriamente, através do mecanismo de polimerização radicalar e/ou iônica, dando origem à estrutura macromolecular da lenhina [13].

No caso das madeiras folhosas, as lenhinas são constituídas por proporções variáveis de unidades derivadas do guaiacilo (G) e de seringilo (S), sendo o precursor predominante o álcool sinapílico, enquanto no caso das madeiras resinosas o precursor é essencialmente o álcool coniferílico, dando origem a lenhinas constituídas maioritariamente por unidades derivadas do

guaiacilo (G). Em ambas as madeiras aparecem quantidades minoritárias de unidades derivadas do *p*-hidroxifenilo (H) [25]. Na Tabela 2 é apresentada a composição dos diferentes precursores presentes na lenhina nas madeiras resinosas e folhosas. A razão entre os três tipos de unidades é designada de razão S:G:H.

Tabela 2 - Composição dos diferentes precursores da lenhina nas madeiras resinosas e folhosas [13].

Madeira	G (%)	S (%)	H (%)
Resinosa	95 – 98	-	2 – 5
Folhosa	20 – 60	40 – 80	4 – 10

As lenhinas constituídas maioritariamente por unidade do tipo seringilo apresentam um maior grau de deslenhificação durante o cozimento *kraft* do que lenhinas constituídas essencialmente por unidades do tipo guaiacilo. A estrutura e propriedades da lenhina são de grande interesse para a indústria da celulose, uma vez que o cozimento e o branqueamento da pasta se baseiam essencialmente em reações químicas sobre a lenhina. Para além disso, a biodegradação da lenhina é objetivo de intensa pesquisa pois é de elevada importância para a preservação da madeira e para vários processos biotecnológicos [13].

A madeira de *Eucalyptus* possui uma lenhina do tipo S:G, incluindo uma pequena fração de unidades H (inferior a 3 %). A elevada proporção de unidades S (cerca de 82-86 %), valor acima da média das lenhinas de folhosas, é confirmada pelo alto teor de grupos metoxilo, presentes nas posições 3 e 5 do anel aromático. Esta é uma característica particular das madeiras de *Eucalyptus* [26, 40].

A razão seringilo/guaiacilo das lenhinas das espécies *Eucalyptus* torna a madeira destas mais fácil de deslenhificar e branquear. Contudo, após o cozimento essa relação diminui em todas as espécies, sendo que nas pastas de *Eucalyptus* as unidades S continuam a ser predominantes [26]. Assim, as menores cargas de químicos no cozimento e no branqueamento requeridas pelo *Eucalyptus globulus* são explicadas por essa elevada proporção de unidades seringilo e superior teor de estruturas β -O-4 nas suas lenhinas (até 60 %). O maior rendimento em pasta resulta não só do seu baixo teor de lenhina, mas também pela elevada retenção de xilanas [26]. As lenhinas de *Eucalyptus* apresentam ainda um menor grau de condensação comparativamente ao das outras folhosas, sendo a estrutura condensada mais abundante nestas lenhinas do tipo 4-O-5' [26], representado cerca de 65 % da lenhina condensada [40].

2.3.3.1. Ligações intramoleculares

Na lenhina, os monómeros fenilpropanólicos encontram-se ligados entre si por dois tipos de ligações: ligações éter (C-O-C) e ligações carbono-carbono (C-C). As ligações éter alquilarílico na

lenhina, que é exemplo as estruturas do tipo β -O-4, são as mais favoráveis termodinamicamente. São vulgarmente designadas como estruturas condensadas as estruturas formadas por ligações carbono-carbono entre anéis aromáticos (ligação 5-5' ou 2-6'), por ligações carbono-carbono entre um anel aromático e a cadeia lateral de unidades adjacentes (ligação β -1) e entre cadeias laterais ligação (β - β) [13]. As ligações do tipo éter permitem uma estrutura mais aberta dos monómeros na macromolécula da lenhina, enquanto as ligações carbono-carbono aproximam mais os monómeros entre si, tornando a lenhina mais condensada e quimicamente inerte. Na Figura 8 estão representados alguns dos principais tipos de ligações entre monómeros na lenhina, assim como os dímeros a elas associadas e na Tabela 3 são apresentadas as suas abundâncias relativas na lenhina de madeira de folhosas.

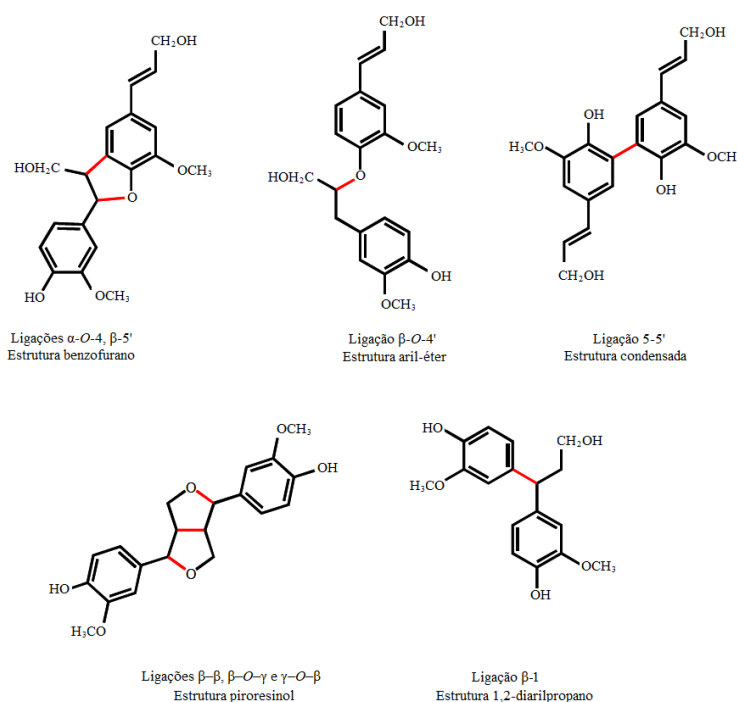


Figura 8 - Principais tipos de ligações entre monómeros de lenhina e dímeros associados [41].

Tabela 3 - Abundância relativa (%) dos diferentes tipos de ligações presentes na lenhina de madeiras folhosas [13,25, 41].

Tipo de ligação	Abundância (%)
β -O-4	50 – 60
α -O-4	4 – 8
β -5	4 – 9
β -1	1 – 7
5-5'	5 – 16
4-O-5	6 – 10
β - β	3 – 15

De um modo geral, a lenhina da madeira de resinosas apresenta uma maior abundância de ligações carbono-carbono e menor abundância de ligações éter em relação à lenhina das folhosas, o que pode ser relacionado com o facto da lenhina de resinosas ser predominantemente do tipo G. Nas unidades do tipo S a posição 5 do anel aromático não está disponível, ao contrário do que acontece nas unidades do tipo G, proporcionando mais um local de ligação carbono-carbono em relação às unidades do tipo S. Assim, outra particularidade da madeira de folhosas, em especial da madeira de *Eucalyptus*, é a menor percentagem de ligações 5-5' nas lenhinas em relação à madeira de resinosas [13]. O grau de condensação das lenhinas é, por isso, em parte determinado pela proporção relativa dos três tipos de monómeros presentes na lenhina.

O maior ou menor grau de condensação das lenhinas afeta a sua reatividade, em particular quando o objetivo é degradar o polímero e a sua dissolução nos reagentes no processo de produção de pasta para papel. Posto isto, as lenhinas menos condensadas são mais fáceis de despolimerizar, pelo que lenhinas com razões S:G mais elevadas são consideradas mais vantajosas para produção de pasta [13].

2.3.4. Extratáveis

Entre as espécies maioritárias da madeira, a celulose, hemiceluloses e lenhina, as diferenças em relação às suas estruturas químicas são poucas. Contudo, existe uma grande diversidade de compostos extratáveis na madeira que, embora presentes em baixa concentração na parede celular (4 – 5 %), podem conferir características particulares à madeira do ponto de vista da produção de pasta e papel.

Os extratáveis são produzidos e armazenados nas células de parênquima como reserva de nutrientes, ou acumulados nas fibras ou na parede celular [13]. São compostos que aparecem em maiores quantidades nas madeiras resinosas do que nas folhosas e dividem-se em três grupos de compostos químicos: (i) compostos alifáticos, como ácidos esterificados, álcoois, esteróis e cetonas; (ii) compostos terpénicos, como mono e sesquiterpenos; e (iii) compostos fenólicos, que englobam fenóis simples, estilbenos e polifenóis [42].

Os principais compostos alifáticos presentes na madeira são ácidos e álcoois gordos, assim como pequenas quantidades de hidrocarbonetos, como n-alcanos [13]. Os ácidos gordos de cadeia longa ocorrem principalmente como ésteres e são os principais componentes extratáveis das madeiras resinosas e folhosas. Os álcoois alifáticos, como o hexadecanol, octadecanol, 9-octadecen-1-ol, octacosanol, docosanol e o tetracosanol, fazem parte da fração de extratáveis da madeira e da casca de *Eucalyptus globulus* [43, 44].

Os compostos terpénicos constituem um grupo de produtos naturais derivados do isopreno (2-metilbutadieno), os quais resultam de reações de condensação entre duas ou mais unidades de isopreno, formando oligómeros de fórmula elementar $(C_5H_8)_n$. Estes são classificados de acordo

com o número de unidades presentes: monoterpenos (duas unidades), sesquiterpenos (três unidades), diterpeno (quatro unidades), triterpenos (seis unidades), tetraterpenos (oito unidades) e politerpenos (mais do que oito unidades) [42].

Nas madeiras de resinosas e de folhosas existe uma clara diferença em relação à composição de terpenos. Enquanto na madeira de resinosas os mono-, sesqui- e diterpenos são predominantes, a madeira das folhosas contém principalmente esteróis, triterpenóides e terpenos superiores. Devido à sua volatilidade, os mono- e sesquiterpenos não estão presentes nas pastas *kraft*. Nesse processo, são frequentemente recolhidos do digestor como uma fração de terebintina [13].

Os compostos fenólicos são aqueles que contêm na sua estrutura anéis aromáticos com grupos OH. Podem ser encontrados na casca, no cerne e nas ceras e gorduras das células de parênquima e são responsáveis pela proteção antifúngica da madeira e pela sua coloração natural [42]. Os extratáveis fenólicos subdividem-se em ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, lenhanos e estilbenos.

Uma vez que a maioria destes compostos é solúvel em água, estes são removidos no estágio de cozimento e, portanto, não estão presentes nas pastas químicas. Contudo, compostos fenólicos podem ser encontrados em pastas mecânicas, sendo o maior contribuinte para a toxicidade dos efluentes das pastas [13]. Na Figura 9 são apresentados exemplos de compostos extratáveis de cada grupo presentes nas espécies de *Eucalyptus*.

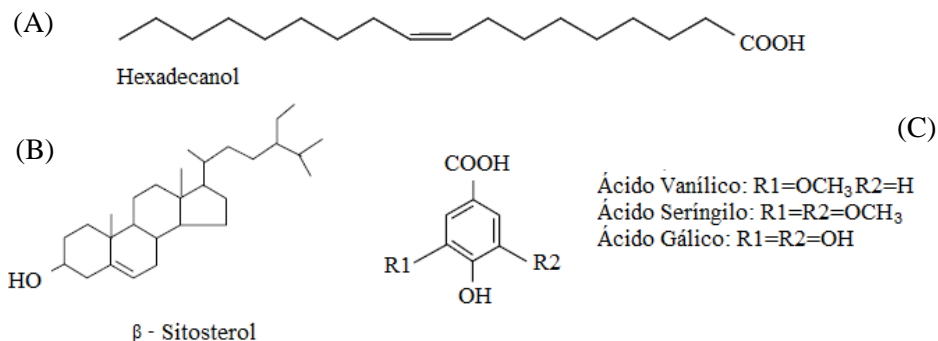


Figura 9 - Fórmulas de estrutura de alguns compostos extratáveis da madeira de *Eucalyptus*: (A) Composto alifático; (B) Composto terpénico; (C) Composto fenólico (adaptado [42]).

Particularmente na madeira de *Eucalyptus*, esta apresenta um baixo teor de extratáveis lipofílicos, sendo estes predominantemente ácidos gordos e esteróis, destacando-se dentro dos esteróis o β -sitosterol na forma livre de esteres ou de glicosídeos. Estudos indicam a presença de α - e ω -hidroxiácidos livres ou esterificados presentes na madeira de *E. globulus* [26]. No entanto, a quantidade de compostos polifenólicos, de ácidos gordos e de insaponificáveis presentes no *E. globulus* é baixa comparativamente a outras espécies do seu género [45].

Devido à baixa abundância de componentes extratáveis nas pastas cruas relativamente aos outros componentes, a sua presença não é determinante na diferente aptidão das pastas ao

branqueamento. Durante o cozimento de *E. globulus*, cerca de 50 % dos extratáveis lipofílicos são dissolvidos e removidos com o licor negro, enquanto cerca de 70 % dos esteróis e 30 % de ácidos gordos são retidos na pasta [26].

2.5. Comportamento processual das madeiras no cozimento *kraft* e branqueamento

Grande parte das qualidades papelarias das fibras dependem fundamentalmente do tipo de matéria-prima e das condições processuais utilizadas, ficando estas definidas após os processos de cozimento e branqueamento das pastas celulósicas. Torna-se, por isso, imprescindível identificar as variáveis associadas à madeira e ao cozimento que irão afetar o desempenho final da pasta, o qual está intimamente relacionado às características químicas e morfológicas da madeira.

Neste sentido, têm sido feitos estudos que evidenciam as vantagens da produção de pasta de papel com espécies de *Eucalyptus*, embora seja estabelecido que existe uma grande variabilidade quando ao comportamento das mesmas para tais usos.

Nesta secção faz-se uma breve exposição do processo industrial de pastas *kraft*, de forma a avaliar o comportamento processual das madeiras de *Eucalyptus* e como estas afetam a qualidade do produto final, para posterior discussão neste trabalho.

2.5.1. Cozimento *kraft*

Uma das operações fundamentais no processo de fabrico de papel é a libertação das fibras da matriz envolvente, a lamela média, a qual é constituída fundamentalmente por lenhina, funcionando como agente ligante na madeira. Ora, essa libertação pode ocorrer por ação de agentes promotores da degradação da lenhina (deslenhificação), num processo designado por cozimento, produzindo as chamadas pastas químicas, ou ainda por intensa ação mecânica, produzindo-se pastas mecânicas [13, 46]. Ao longo deste trabalho irá dar-se ênfase às pastas químicas, em especial ao processo de produção *kraft*. Na Tabela 4 encontram-se sumariados os principais tipos de processos e os reagentes ativos em cada um deles.

Tabela 4 - Classificação dos processos de produção de pasta química [46].

Processo		Reagente ativo
Alcalinos	Soda	NaOH
	Sulfato (<i>kraft</i>)	NaOH e Na ₂ S
	Sulfito	XSO ₃ e XOH (ou Na ₂ S) *
Neutros	Sulfito	XSO ₃ e XHSO ₃ *
Ácidos	Sulfito	XHSO ₃ e H ₂ SO ₃ *
	Biossulfito	XHSO ₃

*X=Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ ou NH₄⁺

2.5.1.1. Breve descrição do processo

O processo ao sulfato, mais conhecido industrialmente como cozimento *kraft*, é o processo mais comum na produção de pasta celulósica, ocupando assim um lugar de destaque mundial por, entre outros fatores, produzir pastas de elevada qualidade, ser aplicável a uma vasta gama de diferentes espécies de madeira independentemente das suas características químicas e morfológicas e permitir a recuperação eficiente dos produtos utilizados no processo, compensando os elevados custos de capital, tornando assim o processo economicamente mais viável e competitivo. Contudo, apresenta baixos rendimentos durante o processo, sendo esta a sua principal desvantagem.

Numa primeira fase, procede-se ao processo de deslenhificação, onde ocorre a separação das fibras por remoção de 90-95 % da lenhina, juntamente com a degradação e dissolução de parte das hemiceluloses e celulose. No cozimento *kraft* a madeira é tratada a temperaturas na ordem dos 155-175 °C com uma solução aquosa de NaOH e Na₂S, chamada licor branco, de pH=13-14. Como produtos do processo de cozimento obtêm-se as aparas de madeira cozidas, com um rendimento de 45-55 % [13, 46]. O licor de cozimento que contém a lenhina dissolvida e outros componentes extratáveis (licor negro) é encaminhado para uma planta de recuperação química onde a lenhina e os resíduos orgânicos são queimados para produzir a energia necessária para o processo de produção de pasta [47], sendo assim um processo autossuficiente em termos energéticos. A pasta, uma vez lavada, é crivada para remover as porções de estilhas não cozidas (incozidos), seguindo para o branqueamento. Os incozidos, por sua vez, são reintroduzidos no digestor para dar continuidade ao processo de cozimento. O cozimento das aparas pode processar-se de modo descontínuo ou em contínuo, sendo este último o processo mais comum do ponto de vista industrial.

No licor de cozimento *kraft* os principais reagentes químicos, em solução aquosa, dissociam-se em iões Na⁺, HS⁻, OH⁻ e S⁻². Tipicamente, no cozimento, são necessários cerca de 150 kg de NaOH e 50 kg de Na₂S por tonelada de madeira seca [48]. Este processo é, como qualquer reação química, afetado pelo tempo, temperatura e concentração de reagentes químicos. A duração do cozimento depende do grau de deslenhificação que se pretende atingir, sendo este traduzido pelo índice kappa da pasta, o qual é dos parâmetros mais importantes para determinar a qualidade da pasta. Num cozimento retira-se geralmente cerca de 90 % da lenhina, o que corresponde a um índice kappa da pasta entre 14 a 20 para as folhosas [13, 25].

Durante o cozimento *kraft* a remoção de hemiceluloses e de lenhina favorece a difusão de reagentes para o interior da parede das fibras e, conseqüentemente, o acesso destes à lamela média, provocando alterações estruturais que vão afetar a resistência intrínseca e a conformabilidade das fibras. Para além disso, as reações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), localizados na parede secundária, têm um efeito negativo acentuado no rendimento e nas características da pasta,

como na viscosidade e nas propriedades físico-mecânicas, assim como no consumo de reagentes alcalinos [49].

2.5.1.2. Variáveis do processo de cozimento

Tanto o rendimento obtido no cozimento, como as características químicas e físico-mecânicas da pasta *kraft* obtida são dependentes das diversas variáveis do processo, as quais podem ter origem tanto nas propriedades inerentes à própria madeira, como nas variáveis associadas ao processo de cozimento [49].

A madeira possui uma variabilidade estrutural e química imensa, responsável pelas diferenças no desempenho da madeira durante o processo de cozimento afetando, consequentemente, as propriedades e características das pastas obtidas. As madeiras das folhosas requerem condições de cozimento distintas para atingir a mesma extensão de deslenhificação, dadas as diferenças significativas da estrutura dos componentes, em particular da lenhina, celulose e hemiceluloses.

O conteúdo de lenhina afeta diretamente a conversão da madeira em celulose *kraft*, pois afeta o consumo de carga alcalina e o rendimento da pasta. Existem espécies de eucalipto com menor conteúdo de lenhina, como o *E. globulus*, *E. dunnii* e *E. maidoni*, que permitem um cozimento mais favorável. No geral, uma redução de 1,2 a 1,5 % no teor de lenhina da madeira corresponde a um aumento de 1 % no rendimento da pasta *kraft* [50].

Para a produção de pastas, as hemiceluloses devem ser retidas nas fibras para conservar o rendimento final de produção da pasta *kraft*. A lenhina deve ser extraída e a celulose e hemiceluloses preservadas, uma vez que estas são fundamentais para o desempenho da pasta. As hemiceluloses também estão relacionadas com o consumo de produtos químicos no processo de branqueamento, devido à formação de ácidos hexenurônicos (HexAs) durante o cozimento [51]. Por essa razão, a presença de hemiceluloses na madeira não afeta apenas o rendimento e desempenho, mas tem grande impacto nos custos e na qualidade do produto final [50].

Os componentes extratáveis da madeira são indesejáveis nos processos de produção de pasta, uma vez que estes afetam diretamente o rendimento em termos de conversão e podem ser transformados em contaminantes do produto final. O teor de extratáveis nas madeiras de eucalipto varia em função da espécie, idade da árvore e condições de crescimento, entre outros [50, 52].

Uma apara é normalmente caracterizada pelo seu comprimento (15 – 25 mm), largura (cerca de 20 mm) e espessura (3 – 5 mm), sendo que são as suas dimensões que irão determinar o tempo necessário para os íons reagentes, OH^- e HS^- , se difundirem no seu interior, dando origem a cozimentos uniformes [13, 49]. Aparas de tamanho inferior ao necessário, embora cozam rapidamente, acarretam como consequência a diminuição substancial do rendimento. Por outro lado, aparas de dimensões superiores aumentam a quantidade de rejeitados/incozidos. O tamanho ótimo

das aparas de madeira irá depender não só da espécie mas também da temperatura e da concentração do licor de cozimento [49, 52].

A uniformização do processo de cozimento é ainda favorecida pela boa impregnação do licor de cozimento nas aparas, de forma a que estas recebam a mesma quantidade de reagentes químicos durante o mesmo tempo e à mesma temperatura [49]. A penetração do licor está ligada à humidade da madeira e à sua anatomia: nas folhosas a penetração é favorecida pela presença de vasos e na direção radial dos raios lenhosos. Contudo, dentro da mesma árvore a penetração é mais difícil no cerne devido ao bloqueio dos vasos [53].

Na etapa de impregnação o transporte dos reagentes químicos para o interior das aparas é efetuado essencialmente por dois mecanismos: capilaridade e difusão. Quando a apara é muito seca, os capilares vão colapsar e o tempo de impregnação nas aparas é muito elevado; quando a apara está muito húmida, os licores vão penetrar por difusão e não por capilaridade, aumentando o tempo de impregnação. Para uma melhor impregnação, a humidade ótima das aparas de madeira é cerca de 30 % [25].

As condições processuais de aplicação do licor de cozimento são normalmente caracterizadas por um conjunto de parâmetro que refletem a composição do licor, destacando-se como as mais importantes a carga alcalina ativa (*AA*), a carga alcalina efetiva (*AE*), o índice de sulfureto ou sulfidez (*IS*) e o hidromódulo (*Hm*), definidas pelas Equações 1 a 4 [13]:

$$AA \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ como Na}_2\text{O)} = [\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{S}] \quad (\text{Equação 1})$$

$$AE \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ como Na}_2\text{O)} = [\text{NaOH}] + \frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{S}] \quad (\text{Equação 2})$$

$$IS \text{ (\%)} = \frac{[\text{Na}_2\text{S}]}{[\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{S}]} \quad (\text{Equação 3})$$

$$Hm \left(\frac{\text{L}}{\text{kg}} \right) = \frac{V}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

onde *V* é o volume do licor e *m* a massa seca de madeira. Fixando a relação licor/madeira (hidromódulo), é possível determinar a carga alcalina a aplicar através da concentração dos reagentes. Enquanto a carga alcalina ativa mede a totalidade de hidróxido e de sulfureto no licor, a carga alcalina efetiva tem apenas em consideração o teor de hidróxido. Uma carga alcalina elevada provoca uma leve diminuição na retenção de hemiceluloses e altera a composição das hemiceluloses retidas. Provoca ainda um maior grau de degradação/deslenhificação, o que resulta num aumento da velocidade da reação e consequente decréscimo do rendimento e das propriedades de resistência da pasta [54]. Utilizando cargas alcalinas muito baixas, a madeira não é suficientemente cozida e os rendimentos são insatisfatórios.

O índice de sulfureto, por sua vez, relaciona a carga de sulfureto com a carga alcalina total e é independente do hidromódulo utilizado. Este é importante uma vez que facilita a impregnação e

contribui para a degradação da lenhina (β -O-4). A presença de Na_2S no licor acelera a deslenhificação, o que permite condições de cozimento mais suaves (isto é, temperatura, tempo e carga alcalina inferiores), atingindo o mesmo nível de lenhina residual com menor degradação do material celulósico [49].

2.5.2. Branqueamento

O branqueamento das pastas celulósicas é um processo químico pelo qual as pastas cruas com aplicação à produção de papel branco são sujeitas, a fim de aumentar a sua brancura. Tem como principal objetivo melhorar as propriedades óticas da pasta através da remoção da lenhina residual e a remoção e degradação de compostos cromóforos. Este processo é normalmente efetuado em vários estágios (entre três a sete), intercalados por lavagens e frequentemente por extrações alcalinas, para maximizar a eficiência do processo, uma vez que num único estágio não se conseguiria atingir a brancura desejada sem um ataque significativo aos polissacarídeos [49, 55].

Os agentes químicos de branqueamento correspondentes a cada estágio incluem oxidantes, como o cloro (C), dióxido de cloro (D), oxigénio (O), ozono (Z) e peróxido de hidrogénio (P), e uma etapa de extração alcalina (E).

Os produtos químicos usados nas sequências de branqueamento são selecionados de acordo com a sua seletividade entre lenhina e polissacarídeos, custo e impacto ambiental, entre outros. O primeiro estágio da sequência de branqueamento tem pouca ação de branqueio, sendo o seu objetivo remover a maior parte da lenhina residual da pasta proveniente do processo de cozimento, sendo o índice kappa utilizado como parâmetro de controlo. Apenas nos estágios seguintes se pretende essencialmente aumentar a brancura, podendo-se então considerar as sequências de branqueamento como uma combinação de deslenhificação e branqueamento propriamente dito [49, 56].

O cloro elementar (Cl_2) foi um dos primeiros agentes de branqueamento a ser utilizados à escala industrial. No entanto, este reagente está na origem de compostos organoclorados responsáveis por danos ambientais severos. Surgiram, assim, sequências ECF (*elemental chlorine free*) e, mais recentemente, as sequências TCF (*total chlorine free*), onde se aplicam reagentes como o oxigénio, o peróxido de hidrogénio ou o ozono em detrimento de qualquer composto à base de cloro [56]. Os processos ECF são atualmente os mais utilizados, sendo DEDED, ODEDED e ODED exemplos de sequências tipicamente usadas.

2.5.3. Desempenho das madeiras de *Eucalyptus* no cozimento e branqueamento

A qualidade da pasta química produzida pode ser afetada por diversas variáveis, sendo que a composição química e estrutural da matéria-prima são as variáveis que mais afetam o comportamento da pasta durante os processos de transformação química [49, 57]. Estudos revelam que, entre várias árvores folhosas estudadas, todas apresentam diferentes aptidões para o cozimento e para o

branqueamento, as quais se refletem pelas diferenças de rendimento, no perfil de dissolução de polissacarídeos e nas cargas alcalinas necessárias ao processo de cozimento. Entre as folhosas, o *Eucalyptus globulus* destaca-se por ser das espécies mais fáceis de deslenhificar e de branquear. Tal aptidão para o cozimento e branqueamento é determinado essencialmente pelas características estruturais dos componentes macromoleculares das madeiras e pastas, em particular xilanas e lenhina, embora a diferente abundância relativa desses componentes e da celulose e extratáveis também contribua [26].

Durante o processo de transformação da madeira em pasta branqueada os reagentes utilizados não reagem apenas e especificamente com a lenhina, mas também com os restantes componentes da madeira, como a celulose, as hemiceluloses e os extratáveis, ocorrendo assim tanto reações desejáveis como indesejáveis. Entre as reações indesejáveis destacam-se as que promovem a formação de ácidos hexenurónicos, uma vez que estes ácidos promovem um aumento do consumo de reagentes químicos na etapa de branqueamento e reduzem a qualidade da pasta; reações desejáveis são aquelas que promovem a fragmentação e extração da lenhina e aumenta a qualidade da pasta [57].

A formação e degradação dos ácidos hexenurónicos durante o processo de cozimento *kraft* é afetada pelo tempo de cozimento, temperatura e carga alcalina [57]. Estes interferem na determinação da lenhina residual através do índice kappa e aumentam significativamente o consumo de agentes de branqueamento. Contudo, agentes como o oxigénio e peróxido de hidrogénio não reagem com HexAs [58]. Para igual temperatura e sulfidez durante o cozimento, um aumento da carga alcalina efetiva traduz-se numa redução do índice kappa, uma vez que há um aumento da velocidade de deslenhificação [59]. De um modo geral, quanto maior a carga alcalina ($[OH^-]$), maior a degradação dos ácidos hexenurónicos.

No geral, às espécies de *Eucalyptus* está diretamente associada uma maior facilidade de deslenhificação *kraft* e de branqueamento devido à elevada proporção S:G nas lenhinas da sua madeira e ao baixo grau de condensação das mesmas. A taxa de deslenhificação durante esta fase é muito lenta, resultando numa baixa seletividade e traduzindo-se num fator limitante para a remoção de lenhina. A aptidão ao branqueamento das pastas de *Eucalyptus globulus* é ainda definida pela abundância relativa de estruturas do tipo β -O-4, particularmente nas pastas cruas, nas suas lenhinas [26, 60].

No final do cozimento, o grau de deslenhificação atingido influencia não só a resistência mecânica, como a cor das pastas e a seguinte etapa de branqueamento, dado que condiciona a quantidade de reagentes necessários para atingir uma determinada brancura. O comportamento da pasta nos tratamentos posteriores ao cozimento, como a lavagem, o branqueamento e a refinação

pode variar substancialmente, dependendo das condições da etapa de cozimento, sendo que a reatividade dos componentes da pasta é afetada por alterações morfológicas das fibras [61].

3. Materiais e Métodos

3.1. Caracterização química das madeiras

3.1.1. Preparação da amostra para análise química

A madeira de *Eucalyptus globulus* (nacional) e de *Eucalyptus nitens* (Galiza) foi fornecida pelo Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAÍZ, em Eixo, Aveiro, a qual foi preparada para a análise segundo a Norma T 257 cm-85. As aparas da madeira uniformizadas foram secas à temperatura ambiente durante duas semanas e moídas num moinho de martelos (Restsch SK1). A serragem foi peneirada obtendo-se a granulometria 40-60 mesh (425 μm – 250 μm).

3.1.2. Metodologia analítica

A caracterização química das madeiras foi feita seguindo, na sua maioria, procedimentos normalizados. Na Tabela 5 são apresentados os tipos de ensaios e as normas que foram seguidas em cada um deles. De seguida, são descritos os procedimentos subjacentes à análise química dos parâmetros não normalizados.

Tabela 5 - Metodologias analíticas e normas seguidas para a caracterização química das madeiras.

Tipo de ensaio	Norma
Humidade	ISO 3130-1975
Cinzas	T211 om-93
Extratáveis Etanol/Tolueno	T294 om-88
Solubilidade em água quente	T207 om-93
Lenhina Insolúvel	T222 om-88
Lenhina Solúvel	Tappi UM 250
Pentosanas	Tappi 223 cm

Extratáveis em metanol/água – Pesaram-se cerca de 5 g de madeira da fração 40-60 mesh sendo a amostra submetida a uma extração em Soxhlet com 250 mL de diclorometano durante 6 horas. O extrato obtido foi seco ao ar e dividido em duas frações de 1 g, sendo ambas submetidas a uma segunda extração com uma solução de metanol/água 50:50 (v/v). A primeira fração foi suspensa em 100 mL da mistura metanol/água durante 24 horas à temperatura ambiente com agitação constante, e a segunda fração sujeita a refluxo em 100 mL da mesma mistura durante 2 horas à temperatura de ebulição. O resíduo insolúvel foi filtrado e seco na estufa para posterior determinação gravimétrica dos compostos extratáveis e o extrato congelado.

Celulose Kürschner-Hoffer – O teor de celulose foi determinado por isolamento direto da madeira através do método de Kürschner-Hoffer, o qual consiste no tratamento da mesma com ácido nítrico e etanol na razão 1:4 (v/v). A análise foi realizada com madeira sem pré-extração em etanol/tolueno. Foi feito o refluxo de cerca de 2 g de amostra em 50 mL de solução etanólica de HNO_3 (40 mL de etanol absoluto e 10 mL de HNO_3 a 65 %) durante 3 horas. Ao fim de cada hora de refluxo, o sobrenadante foi retirado por decantação e adicionaram-se 50 mL de nova solução etanólica de HNO_3 . O resíduo insolúvel foi filtrado em cadinho de vidro G2, lavado com água quente e seco para posterior determinação gravimétrica. A etanólise ácida da madeira possibilita a clivagem das ligações da lenhina e a sua eliminação através de uma reação de substituição no anel aromático da lenhina, permitindo assim o isolamento da celulose para a sua quantificação.

Açúcares neutros – Os monossacarídeos neutros presentes na madeira foram identificados por tratamento de 10 mg de madeira sem extratáveis com 400 μL de H_2SO_4 a 72 % à temperatura ambiente constante durante 3 horas, seguindo-se nova hidrólise ácida após adição de 4,4 mL de água, durante 2 horas e 30 minutos a 100 °C. Ao hidrolisado adicionaram-se 200 μL do padrão interno 2-desoxiglucose. A 1 mL da solução obtida foram adicionados 0,2 mL de NH_3 25 % para sua neutralização e, por fim, 0,1 mL de NH_3 3M contendo 150 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de NaBH_4 (boro-hidreto de sódio) para reduzir os monossacarídeos a alditóis. A solução foi agitada e incubada durante 1 hora a 30 °C. De seguida, foram feitas duas adições de 50 μL de ácido acético glacial, agitando no vórtex após cada utilização (para decomposição do excesso de NaBH_4).

Para a derivatização dos alditóis a acetatos de alditol, foram adicionados 0,45 mL de 1-metilimidazol e 3 mL de anidrido acético a 0,3 mL da solução anterior. Esta solução foi arrefecida em gelo, agitada no vórtex e incubada a 30 °C durante 30 minutos. De seguida, os acetatos de alditol foram extraídos com 2,5 mL de diclorometano e a fase orgânica lavada com 3,75 mL de água. Os tubos foram agitados vigorosamente e, posteriormente, aspirou-se a fase aquosa e adicionaram-se mais 2 mL de diclorometano e 3 mL de água destilada. Os passos anteriores foram repetidos por mais três vezes adicionando apenas água destilada. Por fim, evaporou-se o solvente em atmosfera de azoto e qualquer resíduo de água ainda existente foi eliminado pela adição e evaporação de acetona anidra. Foram preparadas de forma idêntica soluções padrão para a elaboração de curvas de calibração para quantificação dos açúcares.

O precipitado obtido foi dissolvido em 50 μL de acetona anidra e analisado por cromatografia em fase gasosa (GC). Os acetatos de alditol foram analisados e quantificados num cromatógrafo de gás (Focus Thermo Scientific, equipado com uma coluna Restek Corp RTV-225 de $L=30$ m, $id=0,25$ mm, $df=0,25$ μm) nas condições: temperatura do injetor 225 °C; temperatura da coluna 220 °C; temperatura do detetor 250 °C. A deteção foi efetuada utilizando um detetor de ionização de chama (FID).

Quantificação de extratáveis por GC-MS – As análises de GC-MS foram realizadas num equipamento Trace Gas Chromatograph 2000 Series acoplado a um espectrómetro de massa DSQ II da Thermo Scientific Instruments, com hélio como gás de arraste ($1,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). As condições de análise foram: temperatura inicial: $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 minutos); rampa de temperatura: $4 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $285 \text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura final: $285 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 minutos); temperatura do injetor: $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura da linha de transferência: $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$; razão de split: 33.

Antes da análise de GC-MS, aproximadamente 10 mg de amostra seca (extrato metanol/água) das madeiras foram derivatizadas. As amostras foram dissolvidas em 1 mL de piridina com tetracosano (1 mg/mL) como padrão interno e em 400 μL de bis(trimetilsilil)trifluoracetamida (BSTFA).

3.2. Isolamento dos componentes macromoleculares da madeira

3.2.1. Lenhina

A lenhina da madeira foi isolada a partir da fração 40-60 mesh livre de extratáveis etanol/tolueno, sujeita ainda a uma extração prévia alcalina para remoção de compostos polifenólicos não extratáveis com água ou solventes polares que poderiam afetar os parâmetros de caracterização da lenhina. Neste trabalho, foi utilizado o isolamento de lenhinas por acidólise.

3.2.1.1. Extração alcalina

A extração alcalina de 15 g de madeira foi realizada com uma solução de NaOH 0,3 % durante uma hora sob atmosfera de azoto. A madeira extraída foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro e seca numa estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até ao dia seguinte.

3.2.1.1. Isolamento da lenhina dioxano

A acidólise foi efetuada por refluxo da madeira em 250 mL de solução dioxano:água, 9:1 (v/v) contendo 1,82 g de HCl (equivalente a 0,2 M) em atmosfera de azoto. Foram realizadas três extrações, a primeira com duração de 30 minutos e as restantes de 40 minutos, sendo que no final de cada uma o sobrenadante foi retirado por decantação e adicionada nova solução dioxano:água:HCl. Por fim, foi feita uma quarta extração de 20 minutos com mistura dioxano:água. Após as extrações, o resíduo insolúvel foi filtrado e lavado com água destilada quente e seco na estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O filtrado foi concentrado e a lenhina foi precipitada por adição do extrato a água destilada fria sob agitação. A precipitação completa foi atingida em cerca de 12 horas e o precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água destilada. A lenhina dioxano foi seca em estufa de vácuo para quantificação gravimétrica e análises posteriores.

3.2.2. Hemiceluloses

3.2.2.1. Isolamento das holoceluloses

Em primeiro lugar foram isoladas as holoceluloses com o objetivo de obter glucoronoxilanas das madeiras pelo método do ácido peracético. Para isso, preparou-se o ácido paracético com um dia de antecedência a partir de peróxido de hidrogénio 50 % e anidrido acético 99 % e dilui-se a solução até à concentração requerida (cerca de 10 %). Trataram-se 5 g de madeira isenta de extratáveis com 200 mL de ácido peracético a 80 °C por 30 minutos em banho de óleo e agitação constante. Após a deslenhificação, a holocelulose foi filtrada, lavada com acetona e água até pH neutro e seca na estufa a 60 °C. As holoceluloses foram maceradas num moinho de bolas durante cerca de uma hora.

3.2.2.1. Extração com DMSO

Suspendeu-se a holocelulose moída em 50 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). A extração ocorreu a 60 °C num banho de óleo em atmosfera de azoto e com agitação constante durante 48 horas. Ao fim de cada 24 horas de extração, o sobrenadante foi retirado por decantação e adicionados novos 50 mL de DMSO. O filtrado foi lavado com uma pequena porção de água destilada (cerca de 20 mL) e a glucoronoxilana foi precipitada em metanol e acidificada com ácido fórmico. A precipitação completa foi atingida em 24 horas e a glucoronoxilana foi isolada por centrifugação, lavada com metanol absoluto e seca sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

3.3. Caracterização dos componentes macromoleculares da madeira

3.3.1. Lenhina

Tendo sido adotado o método de acidólise suave para o isolamento das lenhinas de ambas as espécies, realizou-se a análise elementar das lenhinas num aparelho Truspec 630-200-200. A sua caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

3.3.1.1. Espectroscopia de RMN

A lenhina foi previamente acetilada com o objetivo de eliminar o sinal H nos grupos hidroxilo, impedindo a formação de pontes de hidrogénio, permitindo uma melhor leitura do espectro de RMN. A cerca de 30 mg de lenhina dioxano foram adicionados 0,5 mL de anidrido acético/piridina (1,2:1,0 v/v) e a mistura foi mantida a 50 °C durante 24 horas. Adicionou-se 1 mL de metanol e 8 mL de diclorometano e, após 30 minutos, a solução foi lavada com 5 mL de HCl 5% e removeu-se a fase aquosa, repetindo a operação de lavagem com HCl mais uma vez e de seguida com água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio 99% e evaporada até à secura no evaporador rotativo.

Os espectros de RMN de ^1H das lenhinas acetiladas foram obtidos à temperatura ambiente (298 K) num espectrómetro de RMN Bruker AVANCE 300 a 300,13 MHz. A lenhina acetilada foi

dissolvida em clorofórmio- d_1 (CDCl_3) 99,8 %. O número de pulsos de 90° foi de 200 com um intervalo entre pulsos de 3 segundos.

Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos no mesmo equipamento a operar a 75,47 MHz e à temperatura ambiente (298 K). A lenhina foi dissolvida em $\text{DMSO}-d_6$ 99,9 % (concentração 25%) e a amostra colocada em tubos de 10 mm de diâmetro. A análise foi feita utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna e com pulsos de 90° em intervalos de 12 segundos e 19500 scans.

3.3.1.2. Análise Py-GC/MS

Cerca de 100 μg de amostra foi pirolisada durante 10 segundos a 650°C e a interface a 260°C . O pirolisado foi identificado por GC-MS e quantificado por GC-FID. As condições usadas foram: temperatura do injetor: 240°C ; temperatura do detetor FID: 280°C ; temperatura da interface do GC-MS: 280°C ; programa de temperaturas na coluna: 40°C (4 minutos), $40-70^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{minuto}$), $70-100^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}/\text{minuto}$), $100-265^\circ\text{C}$ ($3^\circ\text{C}/\text{minuto}$), 265°C (3 minutos), $265-270^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}/\text{minuto}$), 270°C (9 minutos).

3.3.2. Hemiceluloses

3.3.2.1. Análise preliminar

As hemiceluloses isoladas foram analisadas em termos de composição em monossacarídeos, determinados pelo método descrito em 3.2.1.9., e em ácidos urónicos.

O teor de ácidos urónicos presente nas hemiceluloses das madeiras foi determinado a partir de uma alíquota de 0,5 mL da hidrólise ácida dos açúcares neutros. Essa alíquota foi diluída 3 vezes e distribuída por três tubos de ensaio (0,5 mL em cada tubo), sendo que a cada um deles se adicionaram 3 mL de ácido bórico a 200 mM preparado em ácido sulfúrico. Após agitação, a mistura foi aquecida num banho de água a 100°C durante 10 minutos e de seguida arrefecida em gelo. Adicionaram-se 100 μL de m-fenilfenol 0,15 % (m/v) em 0,5 % (m/v) NaOH (MFF) a duas das três réplicas e deixou-se reagir no escuro durante 30 minutos. A absorvância de cada tubo foi lida a 520 nm sendo o branco a réplica sem MFF. A quantificação de ácidos urónicos foi feita por interpolação linear numa reta de calibração de soluções padrão de ácido glucurónico como descrito no Anexo A.

3.3.2.2. Espectroscopia de RMN

As xilanas extraídas da madeira com DMSO foram dissolvidas (concentração 1%) em D_2O 99,8 % e o espectro de RMN de ^1H foi adquirido à temperatura ambiente (298K) num espectrómetro de RMN Bruker AVANCE 300 a uma frequência de 300,13 MHz. A análise foi feita com as seguintes condições: tempo de relaxação 10,2 microssegundos, pulso de 90° , 200 scans e intervalo de 14 segundos entre scans. Os desvios químicos foram referenciados relativamente ao 3-(trimetilsilil) propionato- d_4 de sódio TMSP (δ 0,00) (referência interna).

3.3.2.2. Cromatografia de permeação gel (GPC)

A análise por GPC foi realizada num equipamento PL-Gel Permeation Chromatograph (GPC) 110 system (Polymer Laboratories, UK) equipado com duas colunas PL aquagel-OH MIXED 8 μm (300 x 7,5 mm) protegidas por uma pré coluna PL aquagel-OH Guard 8 μm . Todos os sistemas foram mantidos a 36 °C durante a análise. Os padrões e as amostras foram dissolvidos em soluções aquosas de NaNO_3 0,1 M até uma concentração de 1 %. O fluxo do eluente (solução de NaNO_3 0,1 M) foi de 0,9 mL/min. As colunas foram calibradas com padrões de pululano (Polymer Laboratories, UK) no intervalo de 0,7 – 100 kDa.

3.4. Cozimentos *kraft*

Os cozimentos *kraft* foram realizados num digestor rotativo com controlo de tempo e temperatura, tendo sido realizados dois cozimentos variando a alcalinidade ativa (% Na_2O) mantendo o tempo de cozimento aproximadamente constante de modo a obter pastas com índice kappa 16. As condições usadas nos cozimentos foram: cavacos= 250g, temperatura inicial= 23 °C, tempo de subida= 136 minutos, tempo em pressão= 60 minutos, temperatura máxima= 160 °C, tempo total de cozimento= 196 minutos; sulfidez= 28 %.

3.5. Caracterização morfológica das madeiras

3.5.1. Análises biométricas das fibras

Para uma caracterização das propriedades biométricas das pastas *kraft* das madeiras, recorreu-se à técnica de análise de imagem, utilizando um microscópio Leitz Wetzlar com o sistema “IM500” acoplado, sistema de análise de imagem da Leica Microsystems. Foi seguido o método interno PE-02-159. A análise de fibras foi feita através do *Fiber Tester* da Lorentzan & Wettre.

4. Apresentação e Discussão de resultados

As madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus* fornecidas pelo RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel foram submetidas a todos os ensaios de caracterização química e morfológica apresentados neste trabalho. De forma a contribuir para o conhecimento e comparação do comportamento destas madeiras no processo de cozimento *kraft*, apesar de o âmbito deste trabalho não contemplar o estudo aprofundado deste processo, na Tabela 6 são apresentados os resultados disponibilizados pelo RAIZ dos cozimentos *kraft* realizados às madeiras. Verifica-se que no cozimento *kraft* da madeira de *E. globulus* foi necessária uma alcalinidade ativa superior (AA=17,8 % Na₂O, IK=16,0) relativamente ao *E. globulus* nacional conhecido cozido com AA=15,6 % Na₂O, pelo que se considerou que a amostra fornecida não era representativa desta espécie, sendo esta referida ao longo do trabalho como *E. globulus*_{ST}.

Tabela 6 - Resultados da deslenhificação kraft das madeiras de *E. nitens*, *E. globulus* e *E. globulus*_{ST}.

	<i>E. nitens</i>	<i>E. globulus</i>	<i>E. globulus</i> _{ST}
AA/PM (kgNa ₂ O/kgmadeira seca)	0,192	0,156	0,178
RD (%)	50,8	53,7	51,7
RT (%)	51,2	54,5	53,7
CEM (m ³ madeira verde/tonpasta)	3,62	3,05	2,96
Densidade básica (kg·m ⁻³)	486	547	567

A apresentação e discussão de resultados foi feita pela comparação dos valores experimentais da madeira de *E. nitens* e de valores da literatura do *E. globulus*, sempre devidamente identificada a fonte bibliográfica. Ainda assim, os resultados obtidos nos ensaios realizados à madeira de *E. globulus*_{ST} fornecida pelo RAIZ são também apresentados, e discutidos quando oportuno.

O consumo específico da madeira (CEM) e a densidade básica são propriedades da madeira que mais possuem um efeito direto sobre o desempenho da madeira no processo industrial de produção de pasta. Madeiras mais densas indicam menores e melhores consumos específicos, isto é, são requeridos menores volumes de madeira para a produção de uma tonelada de pasta. O *E. nitens* apresentou-se como sendo a espécie menos densa e, conseqüentemente, com maior CEM. Tendo apenas em consideração estes dois fatores, o *E. globulus*, entre as duas madeiras, a mais vantajosa para a produção de pasta celulósica [11].

4.1. Caracterização da estrutura morfológica da madeira

O objetivo desta parte do trabalho passa por estabelecer as diferenças morfológicas mais relevantes entre as madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus* que podem afetar o

comportamento destas durante o cozimento *kraft*. Para isso, foram realizados os cortes histológicos das madeiras e ainda uma análise biométrica às fibras de ambas as pastas.

A possibilidade de diferenciação de ambas as madeiras por sua fluorescência foi ainda abordada por espectroscopia de RAMAN, como descrito no Anexo B.

4.1.1. Observação dos cortes histológicos

A estrutura e a organização dos elementos celulares da madeira determinam, juntamente com a sua composição química, as propriedades da madeira e a sua aptidão para uso comercial. A Figura 10 mostra o corte do plano transversal da madeira, que permite visualizar a secção reta das fibras, vasos, parênquima axial e raios.

É possível observar que ambas as madeiras apresentam uma morfologia semelhante, em que os vasos se encontram aleatoriamente distribuídos. No caso do *Eucalyptus globulus* observa-se uma pequena fração de vasos agrupados, sendo que na madeira de *Eucalyptus nitens* se encontram mais dispersos. Em ambas as madeiras não há diferenças evidentes entre o tamanho dos vasos, pelo que que são de porosidade difusa. Observa-se, contudo, um maior número de vasos na madeira de *Eucalyptus nitens*.

Por observação dos cortes com maior ampliação, foi possível verificar que o *Eucalyptus nitens* apresenta uma fração de parede claramente menor e que possui raios mais largos que o *Eucalyptus globulus*.

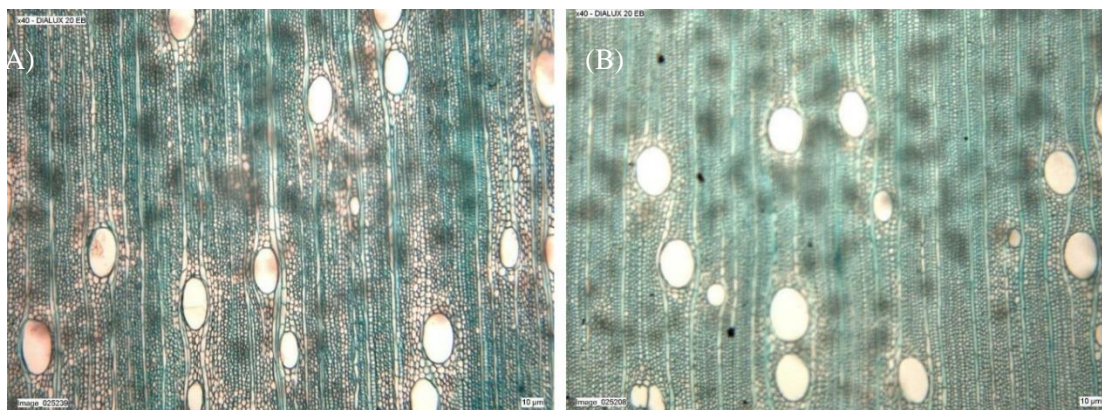


Figura 10 - Imagem observada por microscopia ótica do corte transversal de (A) *E. nitens* e (B) *E. globulus*st.

4.1.2. Análise biométrica das fibras

Os parâmetros morfológicos como a dimensão das fibras da pasta, o número de fibras por grama e *coarseness* (expresso como massa em miligramas de pasta por 100 m de comprimento de fibras) são utilizados na avaliação da qualidade da madeira para a produção de pasta celulósica para papel, estando relacionados com as propriedades físico-mecânicas do produto final [62]. Assim, foi de elevada importância fazer uma análise aos parâmetros biométricos das fibras, os quais foram obtidos

recorrendo à microscopia ótica e ao *Fiber Tester*. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos da determinação do comprimento, largura e espessura média das fibras, o número de fibras por grama, *coarseness* e teor de finos das pastas das madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus*.

Tabela 7 - Resultados obtidos das análises biométricas das fibras das pastas das madeiras de *E. nitens* e *E. globulus*.

	<i>Eucalyptus nitens</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>
Comprimento das fibras, mm	0,820	0,873
Largura das fibras, μm	19,7	19,7
Área dos vasos, mm^2	0,0531	0,0550
Nº vasos/g pasta	43374	42725
<i>Coarseness</i> , mg/100 m	6,3	6,8
Nº fibras /g $\cdot 10^{-6}$	22,2	18,9
Teor de finos (%)	2,8	2,6

O comprimento das fibras das pastas estudadas variaram entre 0,820 e 0,873 mm, de acordo com valores relatados na literatura para a madeira de eucalipto [62, 63]. Quanto à largura média das fibras, o valor obtido para ambas as madeiras foi o mesmo. Fibras com uma largura superior são mais fáceis de refinar e apresentam uma maior área de contacto entre fibras na formação da folha de papel e, por isso, uma maior resistência [62].

Os valores relativos ao elemento morfológico vaso são de particular importância no processo de cozimento pois estes funcionam como promotor da penetração do licor no interior das aparas. A área relativa dos vasos por grama de pasta relaciona-se com a maior/menor facilidade de impregnação e difusão dos reagentes ao longo dos processos de cozimento e de branqueamento [63]. Verifica-se um maior número de vasos no *Eucalyptus nitens*, o que é concordante com os resultados observados pelos cortes histológicos.

De acordo com a análise feita da Tabela 7, fibras de maior *coarseness* foram obtidas para a pasta da madeira de *Eucalyptus globulus*, tendência esta concordante com os resultados esperados, pois esta é uma propriedade das fibras dependente da densidade da madeira [62], isto é, para um mesmo comprimento de fibra, madeiras mais densas terão maior *coarseness* [64]. Uma pasta de *coarseness* mais elevado está também relacionada com paredes das fibras mais espessas. Essas fibras tendem a levar a uma estrutura de papel mais aberta, mais porosa, mais volumosa e mais absorvente. A mesma largura de fibras e o *coarseness* superior no caso do *Eucalyptus globulus* evidencia uma maior fração de parede no mesmo, o que sustenta as observações visuais dos cortes histológicos.

As pastas de *Eucalyptus nitens* apresentam um maior número de fibras por grama, o qual pode ser afetado tanto pelo material de origem como pelo processo de fabricação da pasta [63]. O valor superior do teor de finos no caso do *Eucalyptus nitens* pode ser explicado pela alta alcalinidade

utilizada, associado à madeira de maior dificuldade de cozimento, suscetível à fragmentação e degradação das fibras e dando origem a finos.

4.2. Caracterização química das madeiras

Um dos objetivos do presente trabalho contempla a caracterização das madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus* quanto à sua composição química sumária. Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para ambas as madeiras, expressos em % de matéria seca. A análise química sumária das madeiras foi realizada sobre fração 40-60 mesh e um exemplo de cálculo de cada parâmetro encontra-se no Anexo C.

A metodologia de amostragem e protocolos de determinação química normalmente variam entre os diferentes autores e, conseqüentemente, a comparação direta dos resultados nem sempre é possível. Tal razão pode explicar as diferenças entre os resultados obtidos no presente trabalho com alguns valores relatados na literatura.

Tabela 8 - Caracterização sumária da amostra de madeira de *E. nitens*, *E. globulus* [29] e *E. globulus*_{ST}.

Parâmetro	<i>E. nitens</i> % (m/m)	<i>E. globulus</i> % (m/m)	<i>E. globulus</i>_{ST} % (m/m)
Cinzas	0,29	0,25	0,36
Extratáveis em EtOH/Tol	1,41	1,72	0,94
Extratáveis em DCM	0,33	0,26	0,25
Extratáveis em MeOH/H ₂ O *	3,10	2,43	2,59
Celulose de Kurschner-Hoffer	44,2	50,0	48,7
Solubilidade em água quente	2,20	5,40	3,44
Lenhinas			
Lenhina insolúvel (Klason)	23,0	20,5	20,9
Lenhina solúvel	0,94	1,60	1,49
Pentosanas	19,0	14,1	23,5
Holocelulose	65,4	69,5	75,6

*Após extração com diclorometano

As duas madeiras investigadas apresentam diferenças significativas nas suas composições químicas, concordantes com os intervalos de valores compilados de diferentes fontes bibliográficas (Tabela 1). Tendo como objetivo explicar a diferente aptidão ao cozimento de ambas, os componentes das madeiras de *E. globulus* e *E. nitens* serão caracterizados detalhadamente. Os resultados obtidos na análise química do *E. globulus*_{ST} são semelhantes aos da literatura [29], exceto o teor de pentosanas que é superior.

A quantificação de componentes extratáveis em solventes orgânicos possibilita a estimativa do consumo de reagentes no cozimento. Para além disso, os extratáveis interferem em alguns ensaios de caracterização química sendo necessária a sua remoção prévia em etanol/tolueno, para remoção de, entre outros, ceras, gorduras, terpenos e alguns álcoois e ácidos gordos. A madeira de *E. globulus* apresenta a percentagem mais alta de extratáveis no solvente etanol/tolueno, sendo que ambas as madeiras apresentam uma menor quantidade de extratáveis em diclorometano, isto é, uma baixa percentagem de compostos lipofílicos. Relativamente aos extratáveis de maior polaridade (componentes extratáveis em metanol/água), o *Eucalyptus nitens* apresenta um valor superior, sendo esta madeira mais rica em compostos fenólicos que a madeira de *Eucalyptus globulus*. Uma vez que os extratáveis fenólicos podem reagir com a lenhina durante o cozimento, dificultando a deslenhificação devido à formação de estruturas ramificadas com a lenhina, a abundância elevada destes resulta na exigência de grandes quantidades de produtos químicos para a sua remoção durante o processo de fabrico do papel [65]. Dentro desta classe, o grupo dos taninos hidrolisáveis, como os ácidos elágico e gálico, são os mais abundantes em certas espécies de eucalipto [13]. Assim, é de elevado interesse quantificar esses compostos, em particular no caso do *E. nitens*. Para esse efeito, o extrato de metanol/água foi seco e analisado por GC-MS. Contudo, os resultados obtidos foram pouco conclusivos devido à ausência de produtos no cromatograma, o que significa que entre as substâncias extratáveis de origem polifenólica prevaleceram substâncias de peso molecular elevado não detetáveis por GC-MS.

O conteúdo de componentes solúveis em água quente, como sais orgânicos, açúcares de baixo peso molecular, entre outros, também tem particular interesse na previsão de consumo de reagentes na produção de pasta, onde se destaca o *E. globulus* com um valor mais de duas vezes superior (5,4 %) ao do *E. nitens* (2,20 %).

Em relação a valores referidos na literatura de outras folhosas [4, 26, 34], a madeira de *E. globulus* apresenta um teor de celulose superior, o que vai de encontro ao conteúdo de celulose obtido experimentalmente para essa madeira, de 50,0 %, em comparação aos 44,2 % presentes na madeira de *E. nitens*. Durante o ensaio para a quantificação da celulose (método de Kürschner-Hoffer), as matérias gordas presentes na madeira são dissolvidas, enquanto as hemiceluloses são hidrolisadas e a lenhina é transformada em produtos nitrofenólicos solúveis em etanol; contudo, grande parte da celulose é preservada pelo álcool da ação do ácido nítrico. Apesar da baixa abundância de amido presente na madeira, este é eliminado no processo de isolamento da celulose de Kürschner-Hoffer mas preservado e contabilizado no teor em glucose através da análise dos açúcares neutros, pelo que o valor obtido através deste método é, usualmente, inferior ao valor obtido pela determinação da glucose na forma anidra.

A percentagem de lenhina total da madeira de *E. nitens* (23,0 %) é superior ao valor obtido para o *E. globulus* (20,4 %). Sendo a remoção da lenhina o principal objetivo do processo de cozimento, a determinação do seu teor na madeira permite de certa forma prever o grau de dificuldade para este processo. Assim, uma maior percentagem deste componente pode ser uma desvantagem do ponto de vista industrial pois tem como consequência um maior consumo de reagentes e menores rendimentos em pasta. Consequentemente, o teor de polissacarídeos será inferior e sujeito a uma maior degradação por ação do aumento de alcalinidade ativa necessário para se atingir um determinado valor de IK. No entanto, não só o teor de lenhina presente na madeira é importante para a produção de pasta, mas também a sua estrutura, pelo que se procedeu ao seu isolamento, como será posteriormente abordado.

Dado que os polissacarídeos predominantes nas hemiceluloses das folhosas são pentosanas, ou seja, derivados de glucuronoxilanas, a sua quantificação oferece o conhecimento aproximado do teor de hemiceluloses total. O teor de pentosanas indica, no geral, a retenção ou a perda de hemiceluloses durante os processos de produção de pasta e branqueamento e, uma vez que estas contribuem para a resistência final do papel, um teor de pentosanas elevado é desejável. Os resultados desta análise mostram que a madeira de *E. nitens* apresenta um teor mais elevado (19,0 %) do que o *Eucalyptus globulus*. Contudo, outras pentoses presentes na madeira ou até hexoses e ácidos urónicos podem interferir no teor de pentosanas obtido, levando a um aumento do valor.

A identificação e quantificação dos monossacarídeos existentes na madeira permite um conhecimento mais abrangente da sua fração polissacarídica, o que requer a clivagem das ligações glicosídicas existentes por meio de hidrólise ácida das amostras, por exemplo, pela análise dos açúcares neutros. Os resultados são apresentados na Tabela 9 e as Tabelas e Figuras relevantes à determinação do teor de monossacarídeos são apresentadas no Anexo D.

Tabela 9 - Composição média (% relativa) em monossacarídeos em % m/m na madeira sem extratáveis [29].

Espécie	Monossacarídeo % (m/m)					
	Glucose	Xilose	Manose	Galactose	Arabinose	Ramnose
<i>E. nitens</i>	46,2	14,9	1,3	1,4	0,6	0,6
<i>E. globulus</i>	53,4	14,2	1,2	1,5	0,4	0,2
<i>E. globulus</i> _{ST}	53,5	17,0	1,5	2,2	0,7	0,7

A percentagem de glucose como homopolissacarídeo em ambas as madeiras é superior ao teor de celulose determinado pelo método de Kürschner-Hoffer. Como já referido, a percentagem de glucose representa um valor mais próximo do real, apesar de se contabilizar a presença de glucomanas e glucanas, uma vez que não envolve nenhum processo de isolamento e não há perdas de material.

A análise dos açúcares neutros das madeiras de *E. globulus* e *E. nitens* mostra que as suas hemiceluloses, representando 20-25 % do peso da madeira, são constituídas maioritariamente por polissacarídeos do tipo glucoronoxilana. A estrutura da glucoronoxilana de ambas as madeiras foi posteriormente investigada.

O conteúdo em homopolissacarídeo totais na forma anidra em relação à madeira seca sem extratáveis – 65 % (m/m) no *E. nitens*, 70,9 % (m/m) no *E. globulus* e 75,6 % (m/m) no *E. globulus*_{ST} – é semelhante à percentagem da holocelulose (fração polissacarídica da madeira), evidenciando a elevada concordância entre os métodos de caracterização química da madeira e o método dos açúcares neutros.

4.3. Caracterização estrutural dos componentes macromoleculares

4.3.1. Lenhina

4.3.1.1. Isolamento das lenhinas

O isolamento da lenhina não é completamente atingido sem provocar alterações estruturais na lenhina nativa, pelo que se optou por adotar o método de acidólise suave com dioxano como método de isolamento para posterior caracterização estrutural. Uma técnica alternativa seria o isolamento da lenhina pela maceração da madeira em moinho de bolas (*Milled Wood Lignin* – MWL), o qual permite uma maior preservação da estrutura da lenhina em comparação ao método da acidólise; contudo, a lenhina isolada pelo método MWL pode não ser representativa da lenhina da madeira, dado os baixos rendimentos associados [15, 66].

A acidólise envolve a clivagem seletiva de ligações β -O-4 e outros tipos de ligações menos abundantes, as quais conduzem a uma despolimerização da lenhina e à sua libertação da matriz polissacarídica da madeira em tempo reduzido. Este método é ainda caracterizado por ter associado um bom rendimento de isolamento e considerável representatividade da lenhina [67]. Assim, no decurso deste trabalho utilizou-se o método da acidólise suave (dioxano/H₂O, 9:1 (v/v), 1,5 % HCl), obtendo-se a denominada lenhina dioxano. A pré-etapa de extração alcalina da madeira é uma etapa essencial para o isolamento da lenhina para que não haja contaminação de polifenóis pois, sem este passo, seriam extraídos compostos polifenólicos presentes na madeira de folhosas em simultâneo com a lenhina, os quais poderiam reagir com a mesma sob condições ácidas, interferindo nas análises posteriores [26].

A Tabela 10 apresenta os rendimentos dos isolamentos das lenhinas dioxano de ambas as madeiras, os quais são considerados satisfatórios, já que tratamentos mais drásticos poderiam comprometer a estrutura da lenhina tornando-a inadequada para posterior caracterização. A lenhina dioxano é designada neste trabalho como LNIT no caso da lenhina do *E. nitens*, como LGLO no caso da do *E. globulus* e com LGLO_{ST} no caso do *E. globulus*_{ST}.

Tabela 10 - Rendimento relativo ao isolamento por acidólise das lenhinas das madeiras [40].

Espécie	Rendimento (%) *
<i>E. nitens</i>	61
<i>E. globulus</i>	70
<i>E. globulus</i> _{ST}	62

*Lenhina isolada relativamente à lenhina inicialmente na madeira

4.3.1.2. Análise elementar

A análise elementar das lenhinas das madeiras permite, através da composição destas em carbono, hidrogénio e por diferença, oxigénio, o cálculo da massa molecular média da unidade de fenilpropano (UFP) que constitui a lenhina. A partir dos dados obtidos da análise elementar e da abundância dos grupos metoxilos, determinada por espectroscopia de RMN de ^{13}C , é possível determinar ainda a fórmula empírica $\text{C}_9(\text{C}_9\text{H}_x\text{O}_y(\text{OCH}_3)_z)$. Todos os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise elementar e fórmulas empíricas das unidades de fenilpropano que constituem a lenhina das madeiras.

Lenhina	Análise elementar % (m/m)			Fórmula empírica	$M_{\text{UFP}} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
	C	O	H		
<i>E. nitens</i>	56,0	38,3	5,7	$\text{C}_9\text{H}_{7,82}\text{O}_{3,75}(\text{OCH}_3)_{1,78}$	231
<i>E. globulus</i>	60,8	32,8	6,4	$\text{C}_9\text{H}_{8,55}\text{O}_{2,73}(\text{OCH}_3)_{1,64}$	210
<i>E. globulus</i> _{ST}	56,8	37,6	5,6	$\text{C}_9\text{H}_{7,59}\text{O}_{3,62}(\text{OCH}_3)_{1,69}$	226

Os valores da análise elementar das lenhinas de ambas as madeiras são concordantes aos encontrados para a lenhina da madeira do género *Eucalyptus*. Para além disso, apresenta menor teor de carbono e maior teor em oxigénio em relação à lenhina de madeiras resinosas [25].

4.3.1.3. Caracterização estrutural das lenhinas

4.3.1.3.1. RMN de ^{13}C

A espectroscopia quantitativa de RMN de ^{13}C é um método muito eficiente para os estudos estruturais das macromoléculas, sendo uma técnica bastante utilizada para a análise da estrutura das lenhinas das madeiras e pastas celulósicas, uma vez que permite obter informação acerca da natureza de todos os átomos de carbono da sua estrutura [15]. No presente trabalho, esta técnica foi empregada com a finalidade de estudar as diferenças estruturais das lenhinas das duas madeiras e de determinar o teor de grupos metoxilo para posterior semi-quantificação de grupos funcionais através da análise dos espectros de RMN de ^1H . A atribuição dos sinais de ressonância nos espectros é feita relativamente às principais regiões de integração correspondentes à ressonância dos carbonos em diferentes ambientes químicos, como sumariado na Tabela 12. As estruturas/ligações apresentadas

são as predominantes no respetivo intervalo de desvio químico, apesar da possível existência de sobreposição de sinais de carbono de outras estruturas [66]. Os espectros quantitativos de RMN de ^{13}C das lenhinas dioxano das duas espécies são apresentadas na Figura 11.

Tabela 12 - Regiões de integração dos espectros de RMN de ^{13}C e respetivas estruturas predominantes [40, 66].

Região	δ_{C} (ppm)	Estrutura predominante
1	51,0 – 53,8	$\text{C}\beta$ em β -5 e β - β
2	54,0 – 57,0	$-\text{OCH}_3$
3	59,3 – 60,8	$\text{C}\gamma$ em β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$
4	62,5 – 63,8	$\text{C}\alpha$ em β -O-4 com $\text{C}\alpha=\text{O}$
5	100,0 – 123,0	C aromático não substituído (C-H)
6	123,0 – 137,0	C aromático ligado a C (C-C)
7	137,0 – 156,0	C aromático ligado a O (C-O)

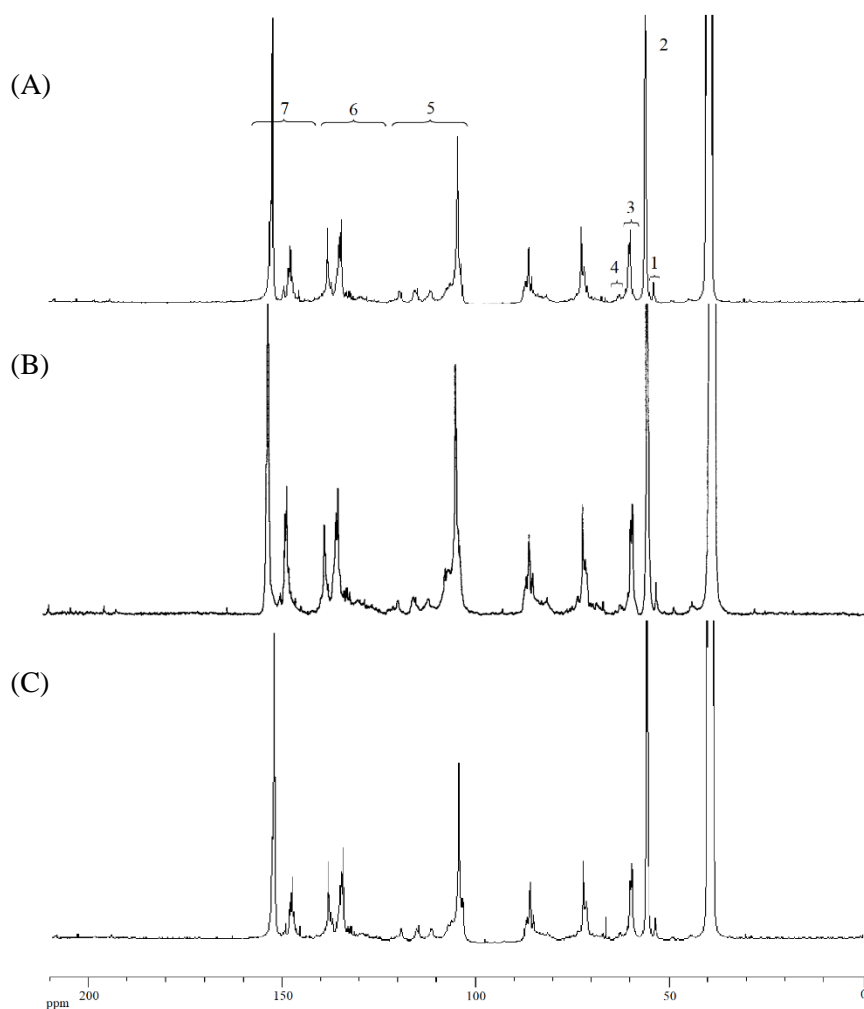


Figura 11 - Espectros de RMN de ^{13}C quantitativo das lenhinas (A) LNIT, (B) LGLO [42] e (C) LGLOsr.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A quantificação da abundância relativa dos diferentes elementos estruturais das lenhinas de ambas as madeiras foi feita com base na relação entre o integral de cada região de integração e o integral de referência correspondente aos carbonos de um anel aromático (δ_c 100,0-156,0 ppm). Os resultados são apresentados na Tabela 13 e um exemplo de cálculo no Anexo C.

Tabela 13 - Frequência dos diferentes elementos estruturais da lenhina dioxano obtidas por RMN de ^{13}C [40].

Elemento estrutural	Número de grupo /C ₆		
	LNIT	LGLO	LGO _{ST}
Estruturas β -5 e β - β	0,14	0,13	0,08
Grupos metoxilo	1,78	1,64	1,69
Estruturas β -O-4 *	0,53	0,56	0,53
C _{aromático} -H	2,00	2,17	2,12
C _{aromático} -C	1,64	1,29	1,77
C _{aromático} -O	2,36	2,54	2,11
Razão S:G	86:14	86:14	80:20

*Com e sem C α =O

O número de grupos metoxilo (-OCH₃) por anel aromático obtido por integração dos sinais na região δ_c 54,0 – 57,0 ppm permite, como já referido em 4.3.1.2., determinar a fórmula empírica C₉ das lenhinas e também a massa molecular média de uma unidade de fenilpropano. Para além disso, um teor de grupos metoxilo mais elevado, como é o caso do *E. nitens*, revela tratar-se de uma lenhina S:G, assumindo que a percentagem de unidades do tipo H nestas lenhinas é pouco significativa e, por isso, desprezável [40].

A quantificação de ligações β -O-4 na estrutura da lenhina sem e com C α =O (0,53/C₆ no caso do *E. nitens* e 0,56/C₆ no caso do *E. globulus*) na cadeia de propano por grupo aromático C₆, foi realizada com base nas ressonâncias C γ em 59,3 – 63,8 ppm (Tabela 12). Contudo, a abundância real de estruturas β -O-4 na lenhina da espécie eucalipto é maior do que os valores obtidos, uma vez que parte dela é degradada durante o processo de isolamento. Os resultados obtidos confirmam que a lenhina da espécie *Eucalyptus nitens* apresenta ligeiramente menor abundância relativa de ligações do tipo β -O-4 do que a de *Eucalyptus globulus*. No entanto, obteve-se uma frequência deste tipo de ligações no *Eucalyptus globulus*_{ST} semelhante à do *Eucalyptus nitens*.

Os valores obtidos da abundância relativa de ligações do tipo β - β e β -5 por C₆ para ambas as madeiras, calculados por integração do sinal correspondente à ressonância C β , são semelhantes. As ligações β - β encontram-se em estruturas cíclicas do tipo pinosresinol e seringaresinol, representado o segundo tipo de ligação mais abundante na lenhina (10/100 UFP, segundo dados da literatura) [41].

Estas estruturas, designadas de condensadas, são pouco reativas, constituindo, portanto, pontos de resistência à despolimerização da lenhina por ataque químico.

A quantidade total de carbonos aromáticos ligados a protões, átomos de oxigénio e a átomos de carbono pertencentes a outra unidade, isto é, $C_{\text{aromático-H}}$, $C_{\text{aromático-O}}$ e $C_{\text{aromático-C}}$, respetivamente, apresenta resultados semelhantes em ambas as madeiras. Contudo, o número de $C_{\text{aromático-O}}$ obtido por RMN de ^{13}C (2,36 por anel aromático para *E. nitens* e 2,54 por anel aromático para *E. globulus*) é baixo para a razão S:G determinada para as lenhinas, uma vez que para além do grupo fenoxilo presente em todas as unidades, a maior parte das unidades contém dois grupos metoxilo, pelo que os valores resultariam num resultado teórico de 2,9 e 2,8 ligações para o *E. nitens* e para o *E. globulus*, respetivamente.

O número de carbonos aromáticos terciários das unidades de seringilpropano (S) foi estimado na região do espectro de RMN de ^{13}C de 103 – 110 ppm e as unidades de guacilpropano (G) foram estimadas na região 110 – 123 ppm. A contribuição de carbonos aromáticos terciários a partir de unidades de hidroxifenilpropano (H), particularmente C3 e C5, é considerada insignificante, devido à baixa frequência destas unidades. Este facto permite estimar a relação S:G com base nos dados obtidos. A proporção S:G da lenhina do *Eucalyptus globulus*_{ST} determinada por RMN de ^{13}C foi consideravelmente inferior relativamente às lenhinas de outras madeiras do género *Eucalyptus* (80:20), em particular à de *Eucalyptus globulus*. As lenhinas constituídas por uma proporção mais elevada do tipo G são menos reativas durante o cozimento.

4.3.1.3.2. RMN de ^1H

Os espetros de RMN das lenhinas são não só de grande complexidade, mas ainda de baixa resolução. Essas desvantagens são atribuíveis à natureza polimérica e complexa da lenhina em termos de estrutura química. Os núcleos de ^1H nas lenhinas presentes em ambientes químicos semelhantes, mas não idênticos, dão origem a uma sobreposição intensiva de sinais nos espetros pelo que, neste trabalho, de forma a se obter um espectro com melhor resolução, se acetilou a lenhina impedindo a formação de pontes de hidrogénio [15, 66]. Para a quantificação dos grupos funcionais e tipos estruturais das lenhinas, assumiu-se como referência o sinal de RMN relativo aos protões do grupo metoxilo ($-\text{OCH}_3$), cujo valor foi determinado a partir da análise do espectro de RMN de ^{13}C . Através da integração dos intervalos de desvio químico é possível quantificar o número de protões associados a cada intervalo particular e a determinadas estruturas, apesar da sobreposição de sinais. Na Tabela 14 são apresentados os intervalos de integração dos sinais de RMN de ^1H , a sua atribuição e a abundância relativa de cada elemento estrutural para a lenhina de cada espécie. O espectro de RMN de protão das lenhinas LNIT e LGLO é apresentado na Figura 12, indicando-se as regiões de integração conforme definidos na Tabela 14.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tabela 14 - Frequência de elementos estruturais obtida por análise de RMN de ^1H das lenhinas acetiladas LNIT e LGLO [40] e LGLO_{ST}.

Região	δ (ppm)	Elemento estrutural	Número de grupo /C ₉		
			LNIT	LGLO	LGLO _{ST}
1	1,7 – 2,2	OH alifático	1,12	0,91	1,02
2	2,2 – 2,5	OH fenólico	0,24	0,30	0,22
3	3,0 – 3,2	β - β	0,47*	0,10	0,13
4	3,3 – 3,4	β -5 e α -O-4	0,10	0,03	0,17
5	5,9 – 6,2	β -O-4 e β -1	0,53	0,52	0,51
6	6,2 – 8,0	H aromático	1,87	2,2	1,93
7	9,3 – 10,0	H em grupos aldeído	<0,05	0,09	<0,05

*Dados não confirmados por RMN de ^{13}C

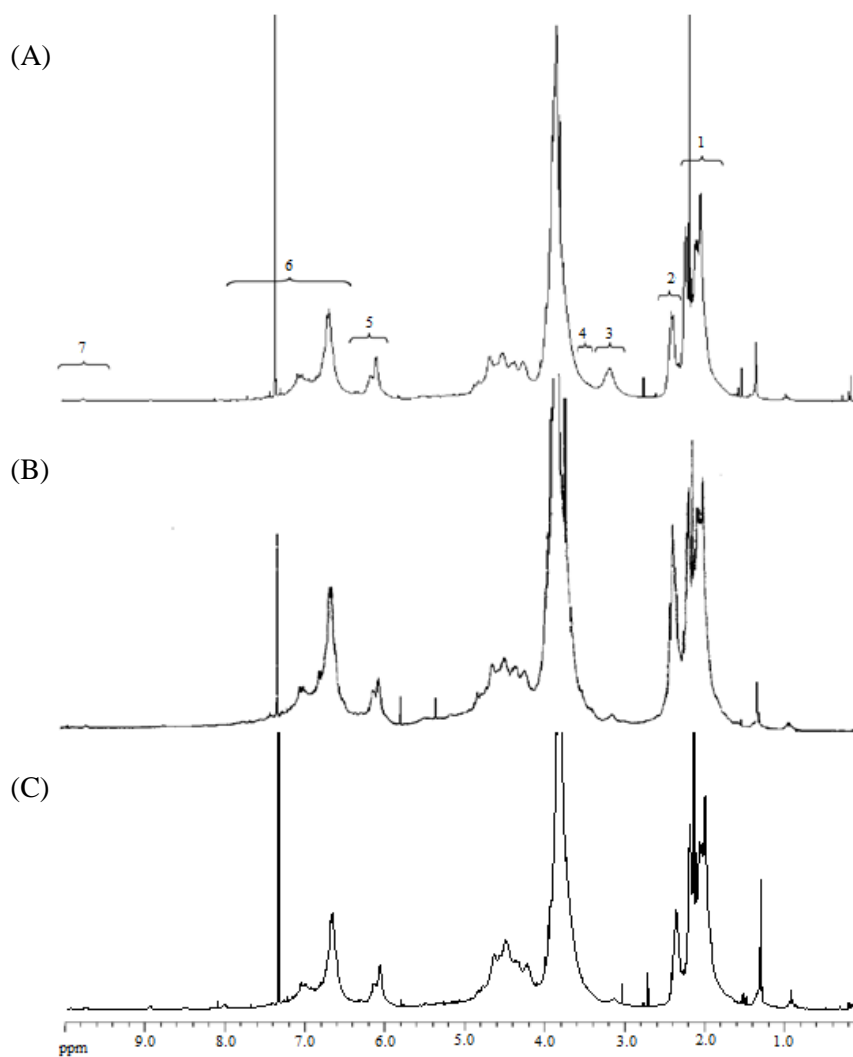


Figura 12 - Espetros de RMN de ^1H das lenhinas (A) LNIT, (B) LGLO [42] e (C) LGLO_{ST}.

A estrutura β -O-4 é a ligação dominante entre monómeros na lenhina. A clivagem dessa ligação é crucial para a despolimerização e remoção da lenhina das paredes celulares da fibra durante o processo de cozimento. A análise semi-quantitativa de RMN de ^1H permite obter informação relativamente à abundância relativa dessas ligações, a qual é particularmente semelhante nas lenhinas LNIT e LGLO, cuja contribuição mínima de estruturas β -1 não é contabilizada. No caso da LNIT a abundância destas ligações determinada por RMN de próton e RMN de ^{13}C é a mesma, o que valida os resultados obtidos.

O número de ligações do tipo β - β da LGLO está de acordo com dados bibliográficos [25]; contudo, no caso da LNIT obteve-se um valor bastante elevado (cerca de 47 por 100 UFP), quase na mesma proporção de ligações β -O-4. Como já referido neste trabalho, as estruturas β - β representam um obstáculo à despolimerização, pelo que uma frequência elevada deste tipo de ligações é uma desvantagem no cozimento *kraft* desta madeira. No entanto, é de salientar que o resultado pode ter sofrido interferência por o sinal estar localizado junto a um pico grande, pelo que este não foi validado pelos resultados obtidos pela espectroscopia de RMN de ^{13}C (0,14 ligações β - β /C₆).

O teor de grupos OH alifáticos (que incluem tanto grupos OH primários como secundários) e OH fenólicos é determinado pela integração do sinal nos intervalos 1,7 – 2,2, ppm e 2,2 – 2,5 ppm, respetivamente. A abundância de grupos OH alifáticos nas lenhinas LNIT e LGLO (0,91 – 1,12/C₉) e de grupos OH fenólicos (0,24 – 0,30/C₉) é semelhante e de acordo com valores da literatura para outras folhosas (para lenhinas MWL) [15, 25].

É possível ainda concluir acerca da abundância de grupos aldeído através da integração do intervalo 9,30 – 10,0 ppm. O teor de grupos aldeído é baixo nas lenhinas das duas espécies.

4.3.1.3.3. Py-GC/MS

A pirólise consiste na transformação de um composto não volátil numa mistura de produtos de degradação por ação do aquecimento em atmosfera inerte a uma temperatura elevada. A composição dessa mistura pode ser relacionada com a estrutura do composto inicial, permitindo a deteção dos produtos da reação. A técnica mais utilizada para a análise dos produtos da pirólise é a cromatografia de gás-espectrometria de massa (Py-GC/MS) pois permite obter informação acerca da natureza qualitativa e quantitativa dos produtos. A análise da lenhina por Py-GC/MS tem-se mostrado útil na sua caracterização, fornecendo informações acerca da estrutura das lenhinas incluindo a proporção de unidades de guacil e de seringilpropano que estas contêm.

A análise foi realizada no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa. Na Figura 13 apresenta-se um pirograma da lenhina dioxano da madeira de *Eucalyptus nitens* e no Anexo E encontra-se a identificação dos picos e percentagem relativa de cada produto de degradação da lenhina. Obteve-se uma estimativa da relação S:G de 83:17, valores próximos dos obtidos por RMN

de ^{13}C . A análise por Py-GC/MS mostrou resultados ligeiramente diferentes os quais podem ser explicados pelo facto de apenas produtos de estruturas não condensadas serem detetadas [67].

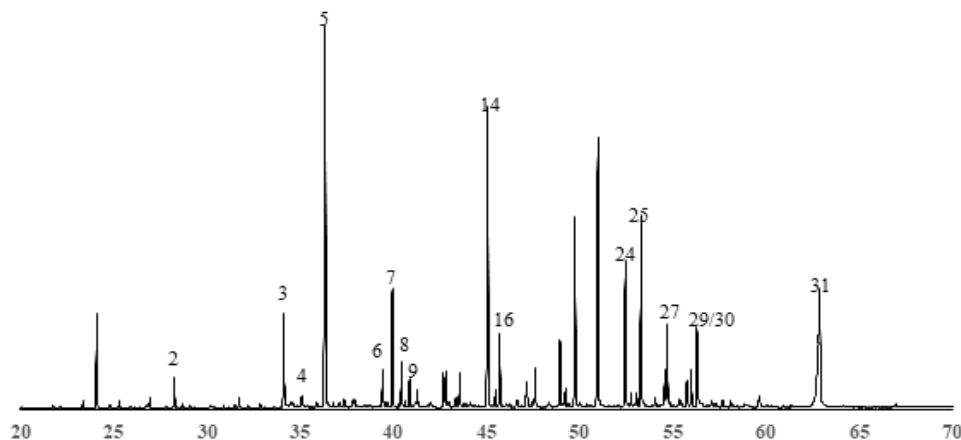


Figura 13 - Pirograma da análise Py-GC/MS da lenhina dioxano de *Eucalyptus nitens*.

4.3.2. Hemiceluloses

4.3.2.1. Isolamento das hemiceluloses

Com o objetivo de obter as glucuronoxilanas das madeiras para a sua caracterização estrutural, foram primeiramente isoladas as holoceluloses respetivas pelo método do ácido peracético, como descrito em 3.2.2.1..

Para extração de uma fração com a estrutura original do polissacarídeo preservada, utilizou-se a metodologia da extração suave com DMSO, apesar desta técnica ter rendimentos inferiores associados. As xilanas isoladas neste trabalho são designadas por XNIT, XGLO e XGLO_{ST} no caso da xilana do *E. nitens*, do *E. globulus* e do *E. globulus*_{ST}, respetivamente. Na Tabela 15 são apresentados os rendimentos do isolamento das xilanas de ambas as madeiras.

Tabela 15 - Rendimentos do isolamento com DMSO das xilanas XNIT e XGLO [37].

Espécie	Rendimento (%) *
<i>E. nitens</i>	47
<i>E. globulus</i>	46
<i>E. globulus</i> _{ST}	45

*Do conteúdo de xilanas (açúcares neutros) presentes na madeira

4.3.2.2. Composição em monossacarídeos de xilanas

A análise da composição monossacarídica da heteroxilana isolada das madeiras de *E. nitens* e *E. globulus* revelou a presença de vestígios de ramnose, arabinose e glucose, para além das quantidades esperadas de xilose, ácidos urónicos e galactose. A composição das hemiceluloses isoladas pelas metodologias anteriormente descritas encontra-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição em monossacarídeos e ácidos urónicos das hemiceluloses isoladas XNIT, XGLO [37] e XGLO_{ST}.

Espécie	Monossacarídeo % (m/m)						
	Glc	Xyl	Man	Gal	Ara	Rha	GlcA
<i>E. nitens</i>	2,0	82,8	-	2,2	0,5	0,7	11,7
<i>E. globulus</i>	3,4	79,1	<0,01	5,4	0,5	0,7	10,9
<i>E. globulus</i> _{ST}	2,9	73,5	-	3,1	0,6	0,8	19,1*

*Dados não confirmados por RMN de ¹H.

A xilose e a galactose são os monossacarídeos maioritários no caso das espécies de *Eucalyptus*, o que é concordante com os resultados obtidos. A presença de glucose, arabinose e ramnose na análise de açúcares pode ser explicada pela presença de pequenos fragmentos polissacarídicos ligados ao esqueleto da heteroxilana de diferentes origens, ao invés de terem sido simplesmente adsorvidos durante o processo de isolamento.

Os resultados obtidos para a XGLO_{ST} mostram um teor de ácidos urónicos bastante superior ao que seria normal, o que poderá significar que algo não correu de acordo com o esperado durante o passo da hidrólise ácida, não havendo quebra de ligações entre a cadeia principal de xilose os outros grupos. Para resultados mais conclusivos, as amostras poderiam ser caracterizadas por metilação dos açúcares seguida de hidrólise ácida e análise dos açúcares parcialmente metilados.

No caso das xilanas da madeira de *E. nitens*, a proporção de galactose em relação à xilose é consideravelmente mais baixa (1:37) do que no caso das xilanas de *E. globulus* (1:15), o que evidencia diferenças estruturais entre ambas. Não foi detetada a presença do monossacarídeo manose na espécie *E. nitens*, o que indica que não há contaminação da xilana isolada com glucomananas.

Segundo a literatura, os resíduos de xilose na cadeia das glucuronoxilanas das folhosas contêm adicionalmente resíduos de ácido 4-*O*-metilglucurónico, sendo a proporção de ácido urónico em média cerca de 1:10 resíduos de xilose [13, 25]. Esse valor vai de encontro aos encontrados para as duas espécies *E. nitens* e *E. globulus*, cuja proporção GlcA:Xyl é cerca de 1,41:10 e 1,38:10, respetivamente.

4.3.2.3. Caracterização estrutural

4.3.2.3.1. RMN de ¹H

A espectroscopia de RMN de protão das xilanas isoladas das madeiras permitiu obter informação acerca do padrão de substituição e distribuição da cadeia com grupos acetilo. As ressonâncias de protão foram atribuídas usando dados conhecidos da literatura [37]. Na Figura 14 são apresentados os espectros de RMN de ¹H das xilanas XNIT, XGLO e XGLO_{ST} e na Figura 15 é

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

apresentada uma expansão no espectro na região 4,2 – 5,5 ppm com a designação das regiões utilizadas para a integração de prótons de diferentes fragmentos estruturais.

O grau de substituição (DS) de resíduos de xilopirranose por grupos acetilo (número de grupos acetilo por cada 100 unidades de xilose) foi de 62 para a XNIT, 61 para a XGLO e de 59 para a XGLO_{ST}, isto é, aproximadamente metade dos resíduos de D-xilose possui pelo menos um grupo acetilo. Os resultados da distribuição de grupos acetilo por 100 resíduos de xilose são apresentados na Tabela 17, onde: Xyl corresponde a unidades de xilose sem substituintes; Xyl-2Ac, Xyl-3Ac e Xyl-2,3Ac corresponde a unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2, *O*-3 e *O*-2/*O*-3, respetivamente; Xyl-3Ac-2GlcA corresponde a unidades de xilose com substituição simultânea em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por MeGlcA; MeGlcA corresponde a unidades de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico substituído em *O*-2; MeGlcA-2Gal corresponde a unidades de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico substituído em *O*-2 com uma unidade de galactose.

Tabela 17 - Conteúdo relativo em grupos acetilados em unidades estruturais das xilanas XNIT, XGLO [37] e XGLO_{ST}.

Elemento estrutural	per 100 Xyl			OAc/per 100 Xyl		
	XNIT	XGLO	XGLO _{ST}	XNIT	XGLO	XGLO _{ST}
Xyl	44	45	46	-	-	-
Xyl-3Ac	20	24	25	20	24	25
Xyl-2Ac	19	15	20	19	15	20
Xyl-3Ac-2GlcA	11	10	8	11	10	8
Xyl-2,3Ac	6	6	3	12	12	6
MeGlcA	8	7	5	-	-	-
MeGlcA-2Gal	3	3	3	-	-	-

As unidades de xilose acetiladas na posição *O*-2 e *O*-3 representam a maior parte de todos os tipos de unidades acetiladas (entre 15 a 25 %), tal como era esperado. É de salientar que existe uma ligeira diferença nas unidades Xyl-3Ac-2GlcA das duas xilanas, sendo que a XNIT apresenta uma frequência superior, o que implica que quase todos os grupos MeGlcA da xilana desta madeira se encontram em unidades com um grupo acetilo em *O*-3.

No caso da XGLO_{ST}, o grau de substituição com grupos acetilo na posição *O*-3 e com MeGlcA em *O*-2 é bastante inferior às xilanas das outras madeiras. Enquanto no caso da XNIT e XGLO o grau de substituição é semelhante aos resultados obtidos na análise dos monossacarídeos, sendo o teor de ácidos urónicos de 11,7 e 10,9 %, respetivamente, no caso da XGLO_{ST} isso não se verifica, o que poderá indicar que a hidrólise ácida para a determinação dos ácidos urónicos não foi completa.

Contrariamente a outras espécies de madeiras estudadas, as análises de RMN de ^1H revelaram que as xilanas isoladas das duas madeiras possuem MeGlcA substituído em *O*-2 com unidades de galactose, sendo este um dos açúcares em quantidades consideráveis na análise da composição em monossacarídeos.

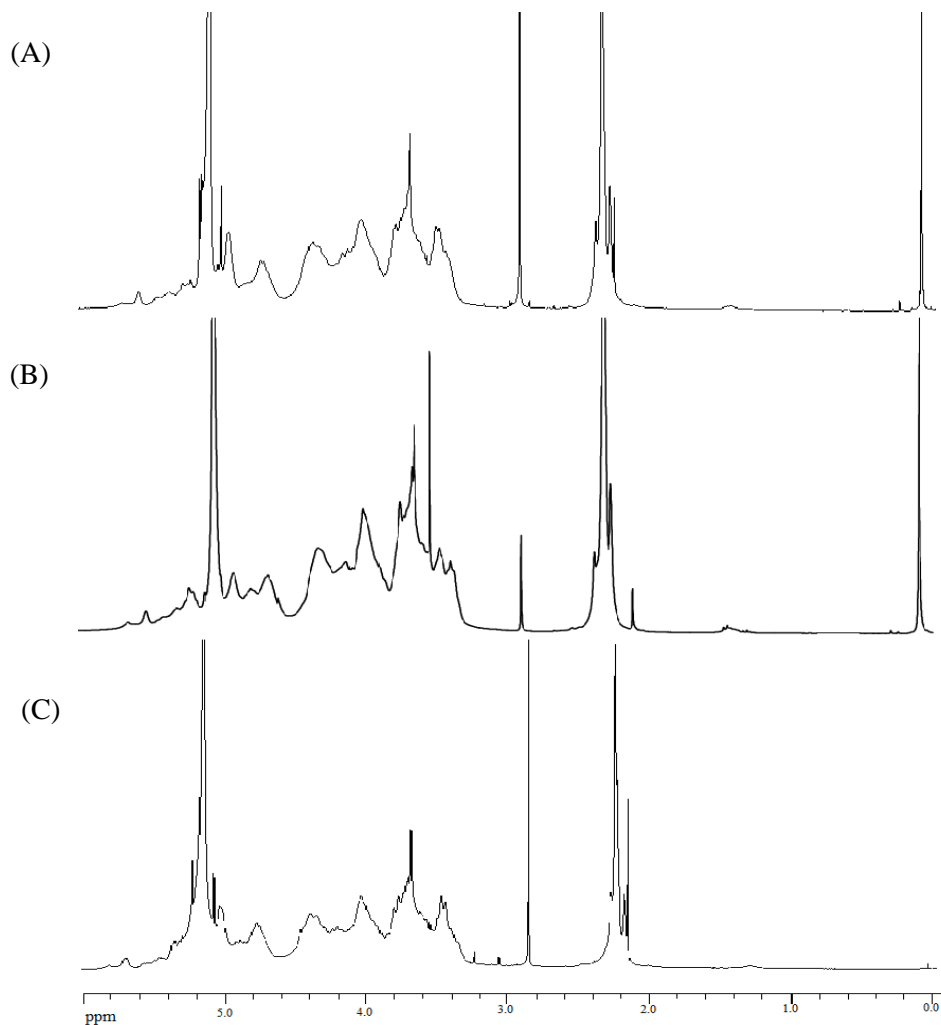


Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H das xilanas (A) XNIT, (B) XGLO [43] e (C) XGLOST em D_2O .

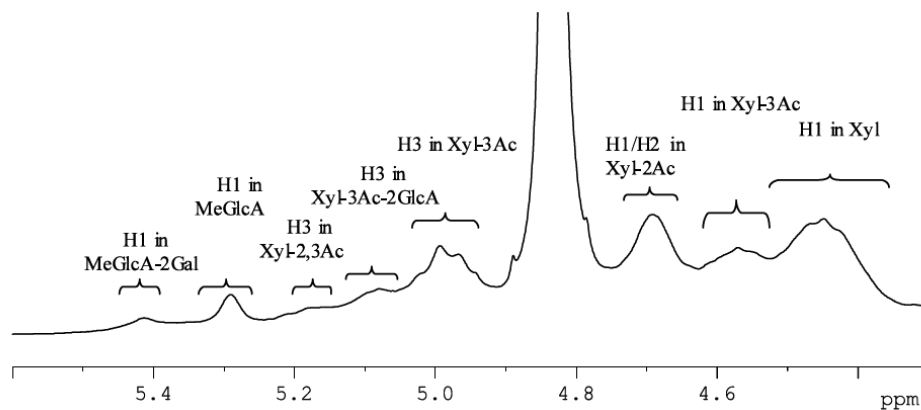


Figura 15 - Expansão do espectro de RMN de ^1H da xilana XGLO [37].

4.3.2.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel

A massa molecular e a distribuição de massas molares são parâmetros importantes no estudo da estrutura e propriedades das xilanas, sendo um dos principais métodos para se obter este tipo de informações a cromatografia de permeação em gel (GPC). O método implica o fracionamento cromatográfico de macromoléculas de acordo com o seu tamanho molecular. A solução aquosa de macromoléculas atravessa uma coluna contendo gel que, quando inchado com água, forma uma rede tridimensional que atua como uma peneira molecular: moléculas de baixo peso molecular são capazes de penetrar os poros das partículas de gel, aumentando a sua retenção, mas moléculas de peso superior passam diretamente através da coluna [67]. A curva de calibração é apresentada na Equação 5.

$$\log M_w = 14,82 - 0,6891 \cdot t, \quad R^2 = 0,9906 \quad (\text{Equação 5})$$

O peso molecular das xilanas isoladas com DMSO, XNIT, XGLO_{ST} e XGLO foi determinado por GPC. Os cromatogramas respetivos são apresentados na Figura 16 e os valores do peso molecular são apresentados na Tabela 18.

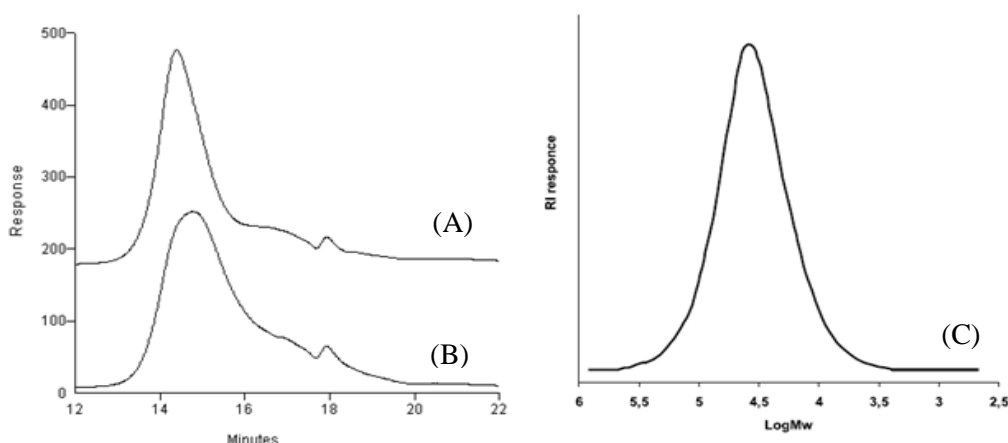


Figura 16 - Cromatograma obtido por GPC de (A) XNIT, (B) XGLO_{ST} e (C) XGLO [37].

Tabela 18 - Peso molecular médio das xilanas das madeiras [37].

Xilana	M _w /kDa
XNIT	63,4
XGLO	36,3
XGLO _{ST}	40,7

A xilana de *E. nitens* apresenta o valor mais elevado de peso molecular médio ponderado, sendo que um maior peso pode favorecer a sua maior retenção na fibra, diminuindo a solubilidade e

dificultando a sua remoção da parede celular [26]. O peso das xilanas de *E. globulus* é consideravelmente inferior, o que demonstra a variabilidade encontrada dentro do género *Eucalyptus*.

Os cromatogramas obtidos para as xilanas XNIT e XGLO_{ST} mostram uma resposta semelhante, em particular a distribuição bimodal, contrariamente ao que seria esperado. Essa distribuição das xilanas fora do normal pode dever-se a uma fração de xilana de baixo peso molecular da própria xilana ou ainda a uma fração de uma molécula diferente, isto é, à presença de moléculas distintas.

4.4. Efeito da composição química e caracterização estrutural dos componentes macromoleculares no cozimento *kraft*

Considerando que a composição química das madeiras, a abundância relativa das lenhinas e xilanas e as suas características estruturais podem ter influência nas condições necessárias de deslenhificação, os resultados obtidos foram discutidos e avaliados no sentido de explicar as diferentes aptidões das madeiras em estudo ao cozimento *kraft* (Tabela 6).

O consumo específico de alcalinidade ativa (AA) no cozimento é uma das principais características do processo, sendo que este depende de outras características da madeira, como o teor de lenhina e a razão seringilo:guaiacilo da sua estrutura, o teor de extratáveis e de hemiceluloses, entre outros. O *E. globulus* mostrou ser a espécie mais fácil de deslenhificar, enquanto o *E. nitens* necessitou de maior carga de reagentes de cozimento. Apesar do teor de lenhina contribuir para a diferente aptidão das madeiras no cozimento, o diferente comportamento destas madeiras não pode ser explicado unicamente com base neste parâmetro, uma vez que apresentam conteúdos de lenhina semelhantes (embora o teor de lenhina do *E. nitens* seja ligeiramente superior) e a estrutura dos componentes da madeira, em particular da lenhina, é um dos fatores de maior relevância na resposta da madeira ao cozimento.

As unidades do tipo S são, genericamente, mais reativas do que as unidades do tipo G, devido à presença de dois grupos metoxilo em C3 e C5 do anel aromático em detrimento de apenas um grupo metoxilo em C3. Por outro lado, devido à presença desse grupo metoxilo adicional nas unidades do tipo S, a extensão das reações de recondensação da lenhina que contribuem para retardar a sua remoção é menor [26]. Os valores absolutos da razão S:G obtidos das lenhinas por RMN de ¹³C não apresentam diferenças significativas no caso da LNIT e LGLO. A estrutura β-O-4 é o tipo de ligação mais abundante na lenhina, pelo que, uma das vias mais importantes de deslenhificação no cozimento passa pela sua clivagem. Assim, a carga alcalina necessária para o cozimento de cada uma das espécies de forma a atingir um índice kappa (IK) semelhante é dependente da abundância destas estruturas [26].

As xilanas das duas espécies de *Eucalyptus* apresentam um tipo de ramificação com MeGlcA substituído em O-2 com unidades de galactose. Dados da literatura sugerem que, de acordo com

resultados obtidos por RMN de ^1H e de ^{13}C , esses grupos constituem pontos de ligação entre a xilana e ramnoarabinogalactanas e glucanas presentes nas paredes celulares, sendo que essa ligação contribui para a maior estabilidade e retenção da xilana durante o cozimento, assim como um peso molecular superior [38]. O grau de substituição com MeGlcA em XNIT favorece a remoção das xilanas devido à maior solubilidade no licor; por outro lado, a substituição das unidades de xilose em *O*-2 pode levar à eliminação de unidades terminais da xilana [26]. Pode-se ainda atribuir o menor consumo de alcalinidade ativa e um maior rendimento em pasta à maior proporção relativa celulose/xilana, que é o caso do *Eucalyptus globulus*. Esse comportamento é atribuído à estrutura cristalina da celulose, que contribui para uma reatividade baixa durante o cozimento *kraft*, permitindo uma maior preservação dos polissacarídeos.

5. Conclusões finais

As madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus* estudadas mostraram diferentes desempenhos durante o processo de cozimento *kraft*, dado que foi necessária diferente carga alcalina ativa para obter um índice kappa semelhante. Verificou-se que a madeira de *E. globulus* é aquela que requer menor quantidade de reagentes, enquanto para obter uma pasta equivalente de *E. nitens* é aplicada uma carga bastante superior. Esse diferente desempenho das madeiras no cozimento levou à realização deste trabalho, sendo o seu objetivo explicar essas diferenças de comportamento. Para tal, foram estudadas as diferenças de morfologia, composição química e estrutura dos componentes macromoleculares de ambas as madeiras.

As madeiras de *E. globulus* e de *E. nitens* apresentam diferenças entre si, quer ao nível morfológico como ao nível da composição química. Em relação às características químicas, é de destacar o teor de lenhina superior e de celulose inferior na madeira de *Eucalyptus nitens*, assim como a percentagem superior de componentes extratáveis fenólicos (cerca de mais 1%), o que se traduz numa maior carga de reagentes no cozimento e um menor rendimento em pasta. Relativamente à morfologia das madeiras, a observação dos cortes histológicos evidenciou uma composição semelhante de ambas.

A aptidão ao cozimento, entendida como alcalinidade ativa necessária no cozimento *kraft* para se atingir um IK igual a 16 e um bom rendimento em pasta, foi relacionada com a abundância relativa da lenhina, celulose, xilanas e extratáveis. De forma a avaliar a influência das características dos componentes macromoleculares das madeiras no processo de cozimento *kraft*, as lenhinas e as hemiceluloses foram isoladas e caracterizadas relativamente às suas estruturas.

A lenhina foi isolada por acidólise suave da madeira com pré-extração alcalina. A lenhina de *Eucalyptus globulus* destaca-se por possuir maior abundância de estruturas do tipo β -O-4, e ainda um grau de condensação mais baixo. A caracterização da estrutura das lenhinas por RMN de ^1H e de ^{13}C revelou ainda que ambas são extremamente ricas em unidades do tipo S, sendo, por isso, bastante reativas. Contudo, a variação da razão S:G é pouco significativa entre a madeira de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. Assim, conclui-se que o teor de lenhina na madeira tem maior influência no ponto de vista da aptidão das madeiras em estudo ao cozimento *kraft* do que a sua estrutura.

As xilanas das madeiras foram isoladas por extração suave com dimetilsulfóxido. A caracterização estrutural por RMN de ^1H das mesmas revelou que as xilanas de ambas as madeiras do género *Eucalyptus* possuem ramificações em O-2 por MeGlcA substituído em O-2 por outros polissacarídeos na parede celular, através de unidades de galactose e de glucose. Verificou-se ainda que em cada 100 unidades de xilose, entre 61 a 62 são acetiladas nas posições O-2 e/ou O-3 e em O-

3 em unidades de xilose substituídas por MeGlcA. Essa frequência de substituição de mais de metade das unidades de xilose com pelo menos um grupo acetilo, como o facto de essas ramificações serem pontos de ligação com outros polissacarídeos, confere uma maior estabilidade ao polissacarídeo.

Em suma, os resultados deste trabalho demonstram que a madeira da espécie *Eucalyptus globulus* apresenta um melhor desempenho no processo de produção de pasta em relação ao *Eucalyptus nitens*, uma vez que reúne as características químicas e estruturais que favorecem a deslenhificação.

Por fim, de forma a contribuir para um maior e melhor entendimento das espécies em estudo do ponto de vista químico, fundamentar a influência da estrutura e química dos componentes macromoleculares das madeiras e esclarecer pontos menos abordados na presente dissertação, sugere-se como trabalho futuro a realização de cozimentos *kraft* interrompendo o processo em diferentes fases para o estudo e caracterização das lenhinas e hemiceluloses das pastas de diferentes fases cinéticas, no sentido de avaliar o comportamento destes componentes ao longo do processo de cozimento e a evolução da deslenhificação. Sugere-se ainda o estudo mais aprofundado e a caracterização detalhada dos componentes extratáveis de ambas as madeiras, em particular do *Eucalyptus nitens*. Desta forma, será possível relacionar de forma mais aprofundada a composição química e estrutura das madeiras com as diferenças de comportamento das espécies face ao processo de cozimento *kraft*.

6. Referências Bibliográficas

- [1] A. M. Alves, J. S. Pereira, and J. M. N. Silva, “A introdução e a expansão do eucalipto em Portugal,” in *O Eucalipto em Portugal: Impactes Ambientais e Investigação Científica*, Lisbon: ISAPress, 2007, pp. 13–24.
- [2] CELPA, “Boletim Estatístico 2016,” 2016.
- [3] “Ponto de partida,” *The Navigator Company*, 2018. [Online]. Available: <http://www.thenavigatorcompany.com/Institucional/Historia>. [Accessed: 08-Apr-2018].
- [4] J. Rencoret, A. Gutiérrez, and J. Carlos del Rio, “Chemical composition of different Eucalyptus wood species used for paper pulp manufacturing,” *9th Eur. Work. Lignocellul. Pulp, Adv. Chem. Process. Lignocellul.*, pp. 447–450, 2006.
- [5] “Instituto de Investigação da Floresta e Papel,” *RAIZ*, 2018. .
- [6] Jornal de Negócios, “Grupo Portucel Soporcel muda de nome para The Navigator Company.” [Online]. Available: <http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/detalhe/grupo-portucel-soporcel-muda-de-nome-para-the-navigator-company>. [Accessed: 15-Apr-2018].
- [7] C. S. R. Freire, P. C. R. Pinto, A. S. Santiago, A. J. D. Silvestre, D. V Evtuguin, and C. P. Neto, “Comparative Study of Lipophilic Extractives of Hardwoods and Corresponding ECF Bleached Kraft Pulps,” *BioResources*, vol. 1, no. 1, pp. 3–17, 2006.
- [8] “Investigação Florestal,” *The Navigator Company*, 2018. [Online]. Available: <http://raiz-iifp.pt/instituto/>. [Accessed: 15-Apr-2018].
- [9] The Navigator Company, “Relatório e Contas,” 2016.
- [10] C. Foelkel, *A Madeira do Eucalipto para Produção de Celulose - Entendendo a Construção do Indicador de Consumo Específico de Madeira para Produção de Celulose Kraft*. 2017.
- [11] C. Foelkel, “Qualidade da Madeira do Eucalipto - Reflexões Acerca da Utilização da Densidade Básica como Indicador de Qualidade da Madeira no Setor de Base Florestal,” *Eucalyptus Online B. Newsl.*, 2015.
- [12] E. Brännvall, H. Lennholm, and G. Henriksson, “The Trees,” in *Wood Chemistry and Biotechnology*, vol. 1, G. Gellerstedt, M. Ek, and G. Henriksson, Eds. Berlin, 2009, pp. 13–

- 44.
- [13] E. Sjöström, *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. New York: Academic Press, 1981.
- [14] M. E. T. Koga, M. L. O. Almeida, D. C. Ferreira, and R. J. B. Pigozzo, “Composição Química da Madeira e Matérias-Primas Fibrosas,” in *Celulose*, M. J. Cherubin, Ed. Senai-SP Editora, 2013, pp. 1–58.
- [15] M. Fujita and H. Harada, “Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall,” in *Wood & Cellulosic Chemistry*, 2nd ed., vol. 1, D. N. S. Hon and N. Shiraishi, Eds. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001, pp. 1–50.
- [16] G. Daniel, “Wood and Fibre Morphology,” in *Wood Chemistry and Biotechnology*, G. Gellerstedt, M. Ek, and G. Henriksson, Eds. 2009, pp. 45–70.
- [17] H. Harada and W. A. Côté Jr, “Structure of Wood,” in *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, T. Higuchi, Ed. USA: Academic Press, 1985, pp. 1–41.
- [18] G. Tsoumis, *Wood as Raw Material. Source, Structure, Chemical Composition, Growth, Degradation and Identification*, 1st ed. New York: Pergamon Press Inc., 1968.
- [19] H. E. Dadswell, “The Anatomy of Eucalypt Woods,” *Div. Appl. Chem. Technol. Pap.*, vol. 66, no. 66, 1972.
- [20] M. Pirralho, D. Flores, V. B. Sousa, T. Quilhó, S. Knapic, and H. Pereira, “Evaluation on Paper Making Potential of nine Eucalyptus Species based on Wood Anatomical Features,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 54, pp. 327–334, 2014.
- [21] I. Miranda and H. Pereira, “Provenance effect on wood chemical composition and pulp yield for Eucalyptus globulus Labill,” *Appita*, vol. 54, no. 4, pp. 347–351, 2001.
- [22] C. P. Neto and D. V. Evtyugin, “Componentes macromoleculares da madeira: composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta para papel,” in *Química de Polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- [23] H. Pereira, “Variability in the Chemical Composition of Plantation Eucalyptus (*Eucalyptus globulus* Labill.),” *Wood Fiber Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 82–90, 1988.
- [24] R. P. Kibblewhite, B. I. Johnson, and C. J. A. Shelbourne, “Kraft Pulp Qualities of Eucalyptus

- nitens, E. globulus, and E. maidenii, at ages 8 and 11 years,” *New Zeal. J. For. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 447–457, 2000.
- [25] D. Fengel and G. Wegener, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reations*, 1st ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- [26] C. P. Neto, D. V. Evtugin, P. Pinto, A. Silvestre, and C. Freire, “Química da madeira de Eucalyptus globulus: especificidades e impacto nos processos de cozimento e branqueamento,” CICECO e Departamento de Química, 2005.
- [27] I. Carrillo, R. T. Mendonça, M. Ago, and O. J. Rojas, “Comparative Study of Cellulosic Components Isolated from Different Eucalyptus Species,” *Cellulose*, pp. 1–19, 2018.
- [28] R. Antes and O. P. Joutsimo, “Effect of modified cooking on chemical composition of pulps from eucalyptus globulus and eucalyptus nitens,” *BioResources*, vol. 10, no. 1, pp. 210–226, 2015.
- [29] P. Pinto, “Comportamento da lenhina de Eucalyptus globulus durante o processo de deslenhificação kraft,” Universidade de Aveiro, 2000.
- [30] M. G. Queiroz, “L’eucalyptus dans les pâtes au sulfate,” *Pap. Carton Cellul.*, pp. 48–52, 1973.
- [31] R. Patt, O. Kordsachia, and J. Fehr, “European Hardwoods versus Eucalyptus globulus as a Raw Material for Pulping,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 39–48, 2006.
- [32] M. Ramírez, J. Rodríguez, C. Baalocchi, M. Peredo, J. P. Elissetche, R. Mendonça and S. Valenzuela, “Chemical composition and wood anatomy of Eucalyptus globulus clones: Variations and relationships with pulpability and handsheet properties,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 43–58, 2009.
- [33] R. B. Santos, E. A. Capanema, M. Y. Balakshin, H. M. Chang, and H. Jameel, “Effect of hardwoods characteristics on kraft pulping process: Emphasis on lignin structure,” *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp. 3623–3637, 2011.
- [34] D. Neiva, H. Pereira, S. O. Araújo, J. Gominho, and A. Lourenço, “Kraft Pulping and Wood Chemical Composition for 12 Eucalyptus Species,” in *13th European workshop on lignocellulosics and pulp*, 2014, pp. 599–602.

- [35] R. P. Kibblewhite, M. J. C. Riddell, and C. J. A. Shelbourne, "Variation in wood, kraft fibre, and handsheet properties among 29 trees of *Eucalyptus regnans*, and comparison with *e. nitens* and *e. fastigata*," *New Zeal. J. For. Sci.*, vol. 30, no. 3, pp. 458–474, 2000.
- [36] G. Henriksson and H. Lennholm, "Cellulose and Carbohydrate Chemistry," in *Wood Chemistry and Biotechnology*, G. Gellerstedt, M. Ek, and G. Henriksson, Eds. Berlin, 2009, pp. 71–100.
- [37] D. V. Evtuguin, J. L. Tomás, A. M. S. Silva, and C. P. Neto, "Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill," *Carbohydr. Res.*, vol. 338, no. 7, pp. 597–604, 2003.
- [38] A. S. Magaton, J. L. Colodette, D. Piló-Veloso, and J. L. Gomide, "Behavior of *Eucalyptus* Wood Xylans across Kraft Cooking," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 58–72, 2011.
- [39] A. da S. Magaton, J. L. Colodette, A. de F. G. Gouvêa, J. L. Gomide, M. C. D. S. Muguet, and C. Pedrazzi, "*Eucalyptus* Wood Quality and its Impact on Kraft Pulp Production and Use," *Tappi J.*, vol. 8, pp. 32–39, 2009.
- [40] D. V. Evtuguin, C.P. Neto, A. M. S. Silva, P. M. Domingues, F. M. L. Amado, D. RObert and O. Faix., "Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus* wood," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 9, pp. 4252–4261, 2001.
- [41] G. Henriksson, "Lignin," in *Wood Chemistry and Biotechnology*, G. Gellerstedt, M. Ek, and G. Henriksson, Eds. Berlin, 2009, pp. 121–146.
- [42] M. B. Jansson and N. O. Nilvebrant, "Wood Extractives," in *Wood Chemistry and Biotechnology*, Berlin., G. Gellerstedt, M. Ek, and G. Henriksson, Eds. 2009, pp. 147–172.
- [43] C. R. A. Maltha, L. C. A. Barbosa, M. A. B. Azevedo, and J. L. Colodette, "Behavior of *Eucalyptus* Kraft Pulp Extractives Components across ECF Bleaching and their Impact on Brightness Reversion," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 103–120, 2011.
- [44] A. Gutiérrez, J. C. del Río, F. J. González-Vila, and F. Martín, "Chemical Composition of Lipophilic Extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. Wood," *Holzforschung*, vol. 53, pp. 481–486, 1999.

- [45] W. E. Hillis, "Eucalyptus: chemistry, uses," *Appita*, vol. 44, no. 4, pp. 239–244, 1991.
- [46] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. USA: Academic Press, 1996.
- [47] J. & S. Wiley, "The pulp and paper making processes," *Technol. Reducing Dioxin Manuf. Bleach. Wood Pulp*, pp. 17–26, 1989.
- [48] S. Johnsson, H. Wansbrough, and M. Lindstrom, "The pulp and paper industry," *Chem. Process. New Zeal.*, vol. 18, no. 3, pp. 1–15, 1998.
- [49] T. M. Grace, B. Leopold, E. W. Malcom, and M. J. Kocurek, "Alkaline Pulping," in *Pulp and paper manufacture*, 3rd ed., vol. 5, Atlanta: TAPPI/CPPA, 1989.
- [50] F. Celso, "Papermaking Properties of Eucalyptus Trees , Woods , and Pulp Fibers," *Eucalyptus Online B. Newsl.*, pp. 1–110, 2009.
- [51] G. Ventorim, J. C. Caraschi, and J. L. Colodette, "A Influência dos Ácidos Hexenurônicos no Rendimento e na Branqueabilidade da Polpa Kraft," *Quim. Nova*, vol. 32, no. 2, pp. 373–377, 2009.
- [52] M. MacLeod, "The top ten factors in kraft pulp yield," *Pap. Ja Puu/Paper Timber*, vol. 89, no. 4, pp. 3–7, 2007.
- [53] M. Moura, "Estudos de Variabilidade numa Árvore de Eucalyptus globulus," *O Pap.*, vol. 6, pp. 71–79, 2002.
- [54] S. Bugajer, A. F. Lima, and M. R. R. Pinho, "Otimização do Processo de Polpação Kraft de Eucalipto," *O Pap.*, vol. 4, no. 71, pp. 41–47, 1980.
- [55] T. J. McDonough, "Recent Advances in Bleached Chemical Pulp Manufacturing Technology Part 1: Extended Delignification, Oxygen Delignification, Enzyme Applications, and ECF and TCF Bleaching," *Tappi*, vol. 3, no. 78, pp. 55–62, 1995.
- [56] W. D. Carton and W. R. Douglas, "*Pulp Bleaching*" - *Principles and Practice*. Atlanta, Georgia: TAPPI, 1996.
- [57] D. M. Carvalho, M. R. da Silva, and J. L. Colodette, "Estudo da Branqueabilidade da Polpa Kraft de Eucalipto," *Ciência Florest.*, vol. 25, no. 1, pp. 185–197, 2015.

- [58] M. M. Costa and J. L. Colodette, "The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleachability," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 1, pp. 61–71, 2007.
- [59] L. Paavilainen, "Effect of Sulphate cooking parameters on the papermaking potencial of pulp fibers," *Pap. Ja Puu/Paper Timber*, vol. 71, no. 4, pp. 356–363, 1989.
- [60] M. Lindström, "Challenges in kraft cooking of Eucalyptus," *3rd ICEP Int. Colloq. Eucalyptus Pulp, Belo Horizonte, Brazil*, 2007.
- [61] J. M. de Almeida, J. L. Gomide, and D. D. J. Silva, "Dissolução dos Constituintes da Madeira de Eucalipto ao longo dos Processos Kraft Contínuo Convencional e Aditivado," *Rev. Árvore*, vol. 24, no. 2, pp. 215–222, 2000.
- [62] A. Mokfienski, J. L. Colodette, J. L. Gomide, and A. M. M. Ladeira Carvalho, "A Importância Relativa da Densidade da Madeira e do Teor de Carboidratos no Rendimento de Polpa e na Qualidade do Produto," *Cienc. Florest.*, vol. 18, no. 3, pp. 407–419, 2008.
- [63] C. Foelkel, "As Fibras dos Eucaliptos e as Qualidade Requeridas de Celulose Kraft para a Fabricação de Papel," *Eucalyptus Online B. Newsl.*, p. 48, 2007.
- [64] M. Carpin, L. E. E. Barrichello, E. Claudio-da-Silva Junio, and R. L. V. Dias, "A Influência do número de Fibras por grama nas Propriedades Óticas do Papel," in *Congresso Anual da ABTCP*, 20, 1987, pp. 183–205.
- [65] W. E. Hillis and M. Sumimoto, "Effect of Extractives on Pulping," in *Natural Products of Woody Plants I*, J. W. Rowe and T. T. E., Eds. New York: Springer, 1989, pp. 880–914.
- [66] C. Chen and D. Robert, "Characterization of Lignin by ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy," *Methods Enzymol.*, vol. 161, pp. 137–174, 1988.
- [67] S. Y. Lin and C. W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1992.
- [68] U. P. Agarwal, "Raman spectroscopic characterization of wood and pulp fibers," in *Characterization of lignocellulosic materials*, A. Iowa, Ed. Oxford, 2008, pp. 17–35.

7. Anexos

7.1. Anexo A – Curvas de calibração

As técnicas de caracterização química das madeiras de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus* encontram-se descritas na secção 3. Materiais e Métodos, servindo o presente anexo como complemento à informação apresentada através das curvas de calibração utilizadas.

A.1. Pentosanas

Durante o procedimento para a determinação de pentosanas, no decurso da destilação a relação entre as quantidades de xilana e furfural não é constante, devido à destruição de algum furfural, variando assim com a quantidade de xilana presente na amostra. Assim, de forma a se proceder à quantificação do teor de xilanas é necessária a construção de uma curva de calibração (Figura A.1.), através da aplicação do mesmo procedimento utilizado nas amostras reais em padrões com diferentes quantidades de xilose. A quantidade de xilanas, em mg, pode ser determinada pela Equação A.1:

$$Abs = 0,0057 \times m_{xilana} + 0,0189, \quad R^2 = 0,9999 \quad (\text{Equação A.1})$$

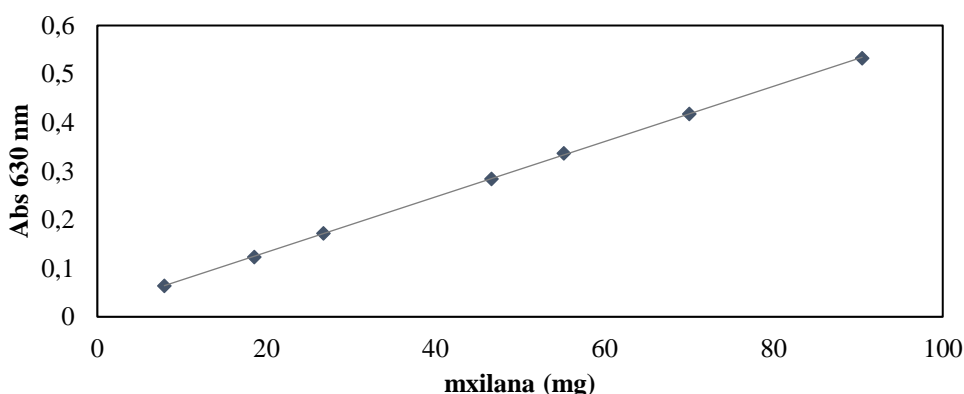


Figura A.1. - Curva de calibração utilizada nos ensaios de pentosanas: $Abs=0,0057 \times xilana \text{ (mg)} + 0,0189$, $R^2=0,9999$.

A.2. Açúcares neutros

Para a identificação dos picos dos cromatogramas de um hidrolisado de uma amostra de madeira recorreu-se a soluções padrão de açúcares obtidos comercialmente: D-ramnose, D-arabinose, D-xilose, D-manose, D-galactose e D-glucose e de 2-desoxiribose como padrão interno obtidos comercialmente, cujas informações se encontram na Tabela A.1.. A fim de elaborar curvas de calibração para quantificação de cada açúcar presente na amostra, foram preparadas diferentes soluções padrão contendo, cada uma, os açúcares referidos (Tabela A.1.).

Tabela A.1. - Marca, pureza e massa adicionada de cada açúcar adicionado às soluções padrão.

	Marca	Pureza	Massa adicionada (μg)					
			A	B	C	D	E	F
Rha	Alfa Aesar	99%	102,0	204,0	306,0	459,0	765,0	1020,0
Ara	Acros Organics	>99%	1010,0	1414,0	2020,0	303,0	505,0	808,0
Xyl	Acros Organics	>99%	1258,0	2516,0	1509,6	2012,8	754,8	503,2
Man	Alfa Aesar	99%	400,0	1000,0	1200,0	1600,0	2000,0	200,0
Gal	Acros Organics	>99%	1496,0	448,8	673,2	1047,2	1346,4	149,6
Glc	Himedia	>99%	1505,4	7025,2	5018,0	4014,4	2509,0	9032,4
PI	Acros Organics	>99%	4000,8	4000,8	4000,8	4000,8	4000,8	4000,8

Assim, obtiveram-se respostas lineares da razão entre as áreas dos picos de cada açúcar e a área do padrão interno em função da razão entre as massas de cada açúcar e a massa do padrão interno, como apresentado nas A.2. a A.7..

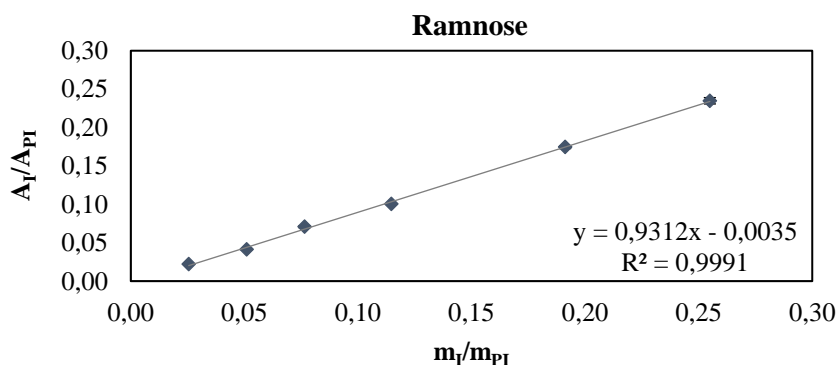


Figura A.2. - Curva de calibração da D-ramnose.

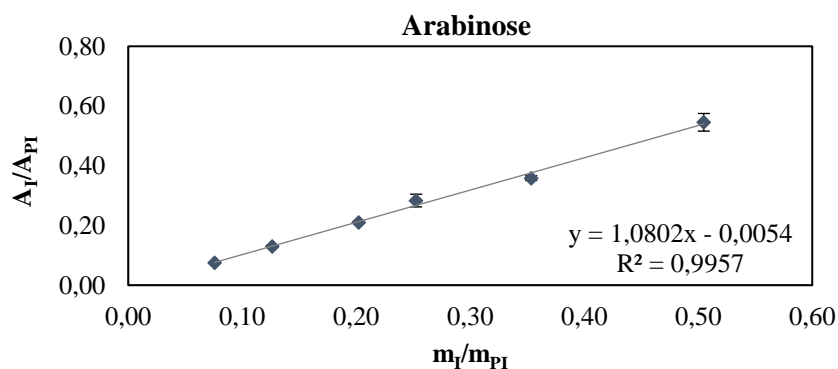


Figura A.3. - Curva de calibração da D-arabinose.

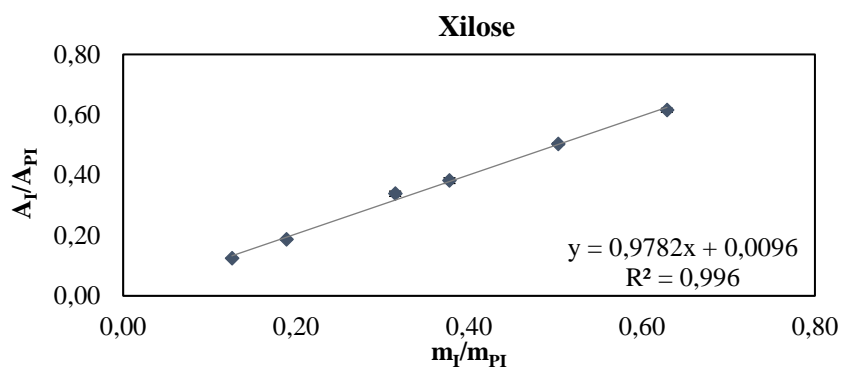


Figura A.4. - Curva de calibração da D-xilose.

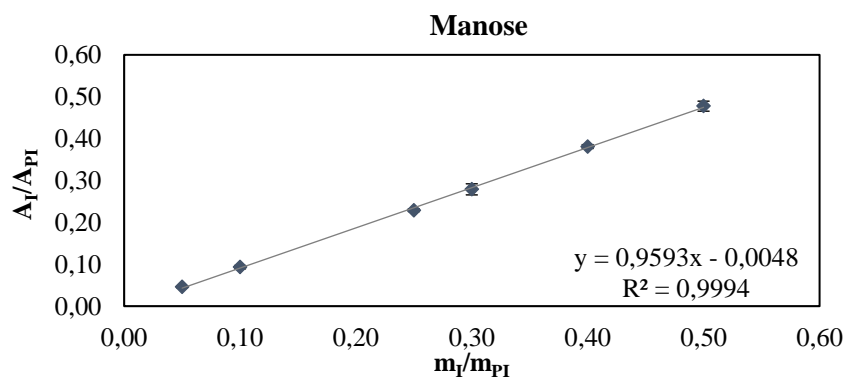


Figura A.5. - Curva de calibração da D-manose.

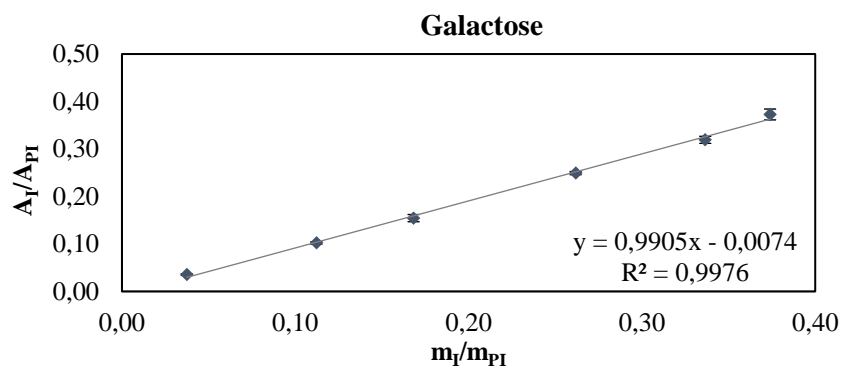


Figura A.6. - Curva de calibração da D-galactose.

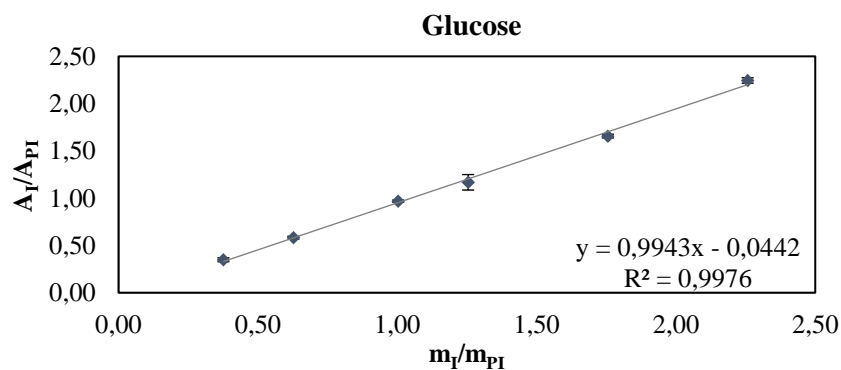


Figura A.7. - Curva de calibração da D-glucose.

A.3. Ácidos Urónicos

Para a quantificação do teor de ácidos urónicos foram preparadas várias soluções padrão de diferentes concentrações contendo diferentes volumes de ácido glucurónico ($213 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) (Tabela A.2.). A quantificação do teor de ácidos urónicos da xilana de *E. globulus* foi feita por interpolação numa reta de calibração de soluções de ácido galacturónico ($200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Neste caso, só foram preparados os padrões 0, 20, 40, 60 e 80.

Tabela A.2. - Volume adicionado de ácido glucurónico ($213 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) em μL e de H_2O e concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) de cada solução padrão (*E. nitens*).

	Volume GlcA (μL)	Volume H_2O (μL)	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Padrão 0	0	500	0,00
Padrão 10	30	470	12,78
Padrão 20	50	450	21,30
Padrão 40	100	400	42,60
Padrão 60	150	350	63,90
Padrão 80	200	300	85,20
Padrão 120	300	200	127,80
Padrão 160	400	100	170,40

A curva de calibração utilizada no caso da XNIT é apresentada na Figura A.8.. Verifica-se uma variação linear da absorvância (Abs) com a concentração de ácido glucurónico, obtendo-se a correlação apresentada na Equação A.2. A curva de calibração utilizada no caso da XGLO é apresentada na Figura A.9. e a correlação obtida é apresentada na Equação A.3:

$$\text{Abs} = 5,69 \times 10^{-3} \times C_{\text{GlcA}} - 2,22 \times 10^{-2}, \quad R^2 = 0,997 \quad (\text{Equação A.2})$$

$$\text{Abs} = 1,55 \times 10^{-3} \times C_{\text{GlcA}} - 3,70 \times 10^{-3}, \quad R^2 = 0,991 \quad (\text{Equação A.3})$$

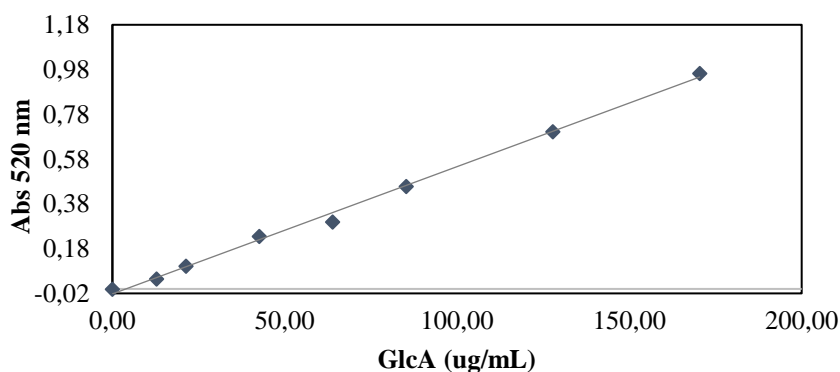


Figura A.8. - Curva de calibração dos ácidos urónicos da XNIT. $\text{Abs} = 5,69 \times 10^{-3} \times C_{\text{GlcA}} - 2,22 \times 10^{-2}$, $R^2 = 0,997$.

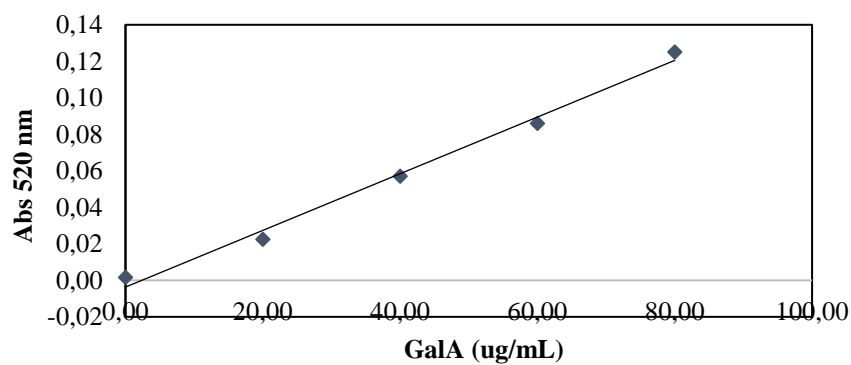


Figura A.9. - Curva de calibração dos ácidos urônicos da XGLO. $Abs = 1,55 \times 10^{-3} \times C_{GlcA} - 3,70 \times 10^{-3}$, $R^2 = 0,991$.

7.2. Anexo B – Espectroscopia de RAMAN

A espectroscopia de RAMAN é uma técnica que fornece conhecimento fundamental a nível molecular de forma a obter informações sobre a constituição química das fibras da madeira, sem requerer tratamento químico da amostra ao contrário do que acontece, por exemplo, na microscopia de fluorescência. É uma importante técnica analítica para a análise não destrutiva, qualitativa e quantitativa de materiais, útil nas mais variadas áreas incluindo determinações estruturais [67], [68].

A espectroscopia de RAMAN oferece várias vantagens potenciais e, embora seja complementar à espectroscopia de infravermelho, fornece informações que não são alcançáveis apenas com a última. Como diferença fundamental entre estas duas técnicas aponta-se, no processo de RAMAN, o facto de os fotões envolvidos não são absorvidos nem emitidos, como acontece na espectroscopia de infravermelho, mas sim deslocados em frequência por uma quantidade correspondente à energia da transição vibracional particular [67].

Uma vez que o equipamento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro não se encontrava operacional, foi feita uma análise NIR às amostras de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. Os espectros de transmitância e refletância UV-Vis-NIR, apresentados na Figura B.1., foram registados à temperatura ambiente, utilizando um espectrómetro de feixe duplo Lambda 950, (Perkin-Elmer) com uma esfera de integração Spectralon de 150 mm de diâmetro.

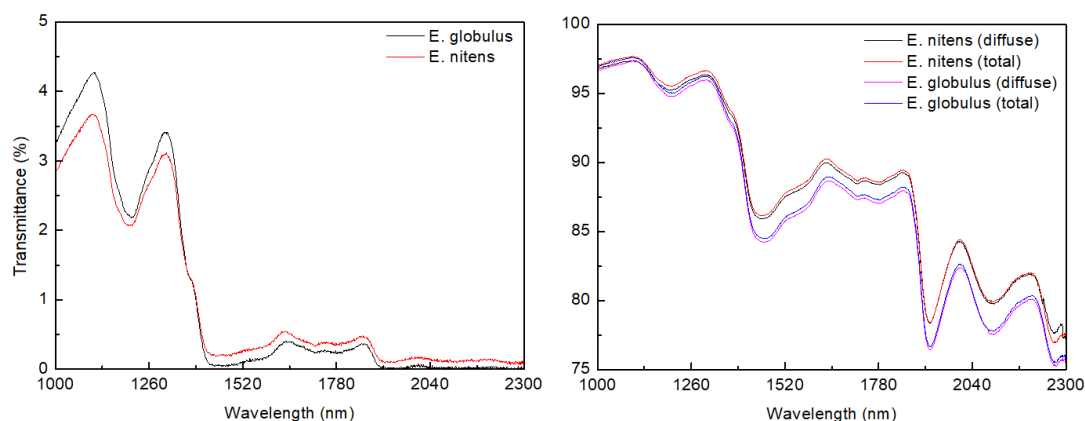


Figura B.1. - Espectros de transmitância (esquerda) e refletância (direita) das madeiras de *E. nitens* e *E. globulus*.

Apesar de se verificarem algumas diferenças entre as duas madeiras, os resultados obtidos teriam de ser tratados exaustivamente. Assim, uma vez que o objetivo deste trabalho não contempla o estudo aprofundado desta técnica, não se realizou o tratamento de dados.

7.3. Anexo C – Exemplos de cálculo

O presente anexo serve como complemento da informação dada, através da apresentação e exemplificação de alguns cálculos efetuados ao longo da dissertação.

C.1. Caracterização química da madeira

Os valores obtidos da caracterização química sumária das madeiras são apresentados em base seca pelo que, para o efeito, a massa da amostra pesada em cada análise em base húmida foi convertida para base seca pela Equação C.1:

$$massa_{base\ seca} = massa_{base\ húmida} \cdot \left(1 - \frac{humidade\ (\%)}{100}\right) \quad (\text{Equação C.1})$$

Os exemplos de cálculo apresentados são relativos à caracterização química do *Eucalyptus nitens*. Os resultados diferem dos apresentados na Tabela 8 em 4.2. uma vez que o exemplo de cálculo é relativo a apenas um ensaio e não à média dos resultados obtidos em duplicado.

Teor de humidade

$$Humidade\ (\%) = \frac{massa\ da\ amostra\ b.\ h. - massa\ da\ amostra\ b.\ s.}{massa\ da\ amostra\ b.\ s.} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.2})$$

$$Humidade = \frac{1,1419 - 1,0136}{1,0136} \cdot 100 \Leftrightarrow Humidade = 11,23\ \%$$

Teor de cinzas

$$Cinzas\ (\%) = \frac{massa\ final\ da\ amostra}{massa\ da\ amostra\ b.\ s.} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.3})$$

$$Cinzas = \frac{0,0026}{0,9206} \cdot 100 \Leftrightarrow Cinzas = 0,28\ \%$$

Teor de extratáveis EtOH:Tolueno

$$Extratáveis\ EtOH:Tol\ (\%) = \frac{massa\ de\ extratáveis}{massa\ da\ amostra\ b.\ s.} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.4})$$

$$Extratáveis\ EtOH:Tol = \frac{5,63 \cdot 10^{-2}}{4,46 \cdot 1} \cdot 100 \Leftrightarrow Extratáveis\ EtOH:Tol = 1,26\ \%$$

Celulose de Kurscher-Hoffer

$$Celulose_{K-H}(\%) = \frac{massa\ de\ celulose}{massa\ da\ amostra\ b.\ s.} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.5})$$

$$Celulose_{K-H} = \frac{8,44 \cdot 10^{-1}}{1,9882} \cdot 100 \Leftrightarrow Celulose_{K-H} = 42,43\ \%$$

Solubilidade em água quente

$$\text{Solubilidade água quente (\%)} = \frac{\text{massa final da amostra}}{\text{massa da amostra b.s.}} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.6})$$

$$\text{Solubilidade água quente} = \frac{2,0101-1,9644}{2,0101} \cdot 100 \Leftrightarrow \text{Solubilidade água quente} = 2,20 \%$$

Lenhina insolúvel

$$L_{\text{insolúvel}}(\%) = \frac{\text{massa de lenhina}}{\text{massa da amostra b.s.}} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.7})$$

$$L_{\text{insolúvel}} = \frac{2,10 \cdot 10^{-1}}{9,11 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 \Leftrightarrow L_{\text{insolúvel}} = 22,99 \%$$

Lenhina solúvel

$$L_{\text{solúvel}}(\%) = \frac{V_f \cdot C}{V_a \cdot m} \cdot Ke \cdot 100 \quad (\text{Equação C.8})$$

$$C = \frac{Abs}{\varepsilon \cdot L} \quad (\text{Equação C.9})$$

$$C = \frac{0,122}{25,3 \cdot 1} \Leftrightarrow C = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$L_{\text{solúvel}} = \frac{25 \cdot 4,82 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 9,11 \cdot 10^{-1}} \cdot 0,95 \cdot 100 \Leftrightarrow L_{\text{solúvel}} = 0,84 \%$$

Pentosanas

$$Abs = 0,0057 \times m_{\text{xilana}} + 0,0189 \quad (\text{Equação A.1})$$

$$\text{Pentosanas (\%)} = \frac{m_{\text{pentosanas em cada toma}}}{10 \cdot w} \quad (\text{Equação C.10})$$

$$Abs = 0,0057 \times m_{\text{xilana}} + 0,0189 \Leftrightarrow 0,254 = 0,0057 \cdot m_{\text{xilana}} + 0,0189 \Leftrightarrow m_{\text{xilana}} = 41,2462 \text{ mg}$$

$$\text{Pentosanas} = \frac{41,2462}{10 \cdot 0,2239} \Leftrightarrow \text{Pentosanas} = 18,42 \%$$

Teor de extratáveis DCM

$$\text{Extratáveis DCM (\%)} = \frac{\text{massa de extratáveis}}{\text{massa da amostra b.s.}} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.11})$$

$$\text{Extratáveis DCM} = \frac{1,36 \cdot 10^{-2}}{4,48 \cdot 1} \cdot 100 \Leftrightarrow \text{Extratáveis DCM} = 0,33 \%$$

Teor de extratáveis MeOH:H₂O

$$\text{Extratáveis MeOH:H}_2\text{O (\%)} = \frac{\text{massa de extratáveis}}{\text{massa da amostra b.s.}} \cdot 100 \quad (\text{Equação C.12})$$

$$\text{Extratáveis MeOH: H}_2\text{O} = \frac{9,41 \cdot 10^{-1} - 9,06 \cdot 10^{-1}}{9,41 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 \Leftrightarrow \text{Extratáveis MeOH: H}_2\text{O} = 3,69 \%$$

Açúcares neutros

O teor de cada açúcar presente na madeira é determinado a partir das curvas de calibração apresentadas no Anexo A. No caso da glucose, vem:

$$\frac{\text{Área açúcar}}{\text{Área padrão interno}} = m \times \frac{\text{massa açúcar}}{\text{massa padrão interno}} + b \quad (\text{Equação C.13})$$

onde m é o declive da reta de calibração e b a ordenada na origem.

$$\frac{11855740}{8986409} = 9,94 \times 10^{-1} \times \frac{\text{massa açúcar}}{4,00} - 4,42 \times 10^{-2} \Leftrightarrow \text{massa açúcar} = 5,487 \text{ mg}$$

$$\% \text{ açúcar} = \frac{\text{massa açúcar}}{\text{massa amostra b.s.}} \Leftrightarrow \% \text{ açúcar} = \frac{5,487}{9,2} \Leftrightarrow \% \text{ açúcar} = 0,599$$

O cálculo refere-se ao homopolissacarídeo, pelo que se deve entrar com um fator de correção:

- No caso de uma pentose, deve-se multiplicar por 0,88;
- No caso de uma hexose, deve-se multiplicar por 0,90.

$$\% \text{ açúcar} = \% \text{ açúcar} \times 0,90 \Leftrightarrow \% \text{ açúcar} = 0,599 \times 0,90 \Leftrightarrow \% \text{ açúcar} = 0,53$$

C.2. Espectroscopia de RMN

RMN de ^{13}C

O cálculo dos parâmetros estruturais que caracterizam a lenhina foi feito relativamente à razão entre os integrais de cada região do espectro e o integral de referência correspondente aos carbonos de um anel aromático. O integral de referência para um átomo de carbono aromático foi determinado pela Equação C.14:

$$\frac{I_{(100,0-164,0 \text{ ppm})}}{6} \quad (\text{Equação C.14})$$

No caso da lenhina do *Eucalyptus nitens*:

$$\frac{I_{(100,0-164,0 \text{ ppm})}}{6} = \frac{3,06}{6} = 0,51$$

Assim, a abundância de grupos metoxilo por anel aromático, que irá permitir a análise do espectro de RMN de ^1H , determinou-se da forma:

$$\frac{I_{(54,0-57,0 \text{ ppm})}}{0,51} = \frac{0,91}{0,51} = 1,78$$

O teor de ligações β -O-4, por exemplo, foi determinado da forma:

$$\frac{I_{(100,0-164,0 \text{ ppm})}}{0,51} = \frac{0,27}{0,51} = 0,53$$

A razão S:G foi calculada pela relação:

$$S:G = \frac{I_{(102-110 \text{ ppm})}}{I_{(110-125 \text{ ppm})}} \cdot \frac{3}{2} \quad (\text{Equação C.15})$$

RMN de ^1H

Foi assumido como referência o sinal de RMN relativo aos prótons do grupo metoxilo para quantificação de grupos funcionais e tipos estruturais. Para determinar o valor do integral correspondente a apenas um próton (I_H), divide-se por 3 e pelo número de grupos metoxilo por UFP (RMN de ^{13}C) o integral do sinal dos grupos metoxilo (Equação C.12).

$$I_H = \frac{I_{(3,6-3,9 \text{ ppm})}}{3 \cdot 1,78} \quad (\text{Equação C.16})$$

O número de cada grupo funcional/estrutura por UFP é então determinado pela divisão entre o integral correspondente e I_H . O teor de ligações β -O-4 (*Eucalyptus nitens*), por exemplo, foi determinado da forma:

$$\frac{I_{(5,9-6,2 \text{ ppm})}}{I_H} = \frac{0,10}{0,19} = 0,53$$

7.4. Anexo D – Análise dos açúcares neutros

No presente Anexo são apresentadas as Tabelas e Figuras relevantes que serviram de apoio para a determinação e análise dos açúcares neutros das madeiras e das hemiceluloses de *Eucalyptus nitens* e *Eucalyptus globulus*.

Neste trabalho, os açúcares foram identificados com base nos espectros de GC-FID, sendo na Figura D.1. apresentado um cromatograma exemplo obtido para a madeira de *Eucalyptus nitens* e na Figura D.2. um cromatograma exemplo obtido para a xilana XNIT. Nas Tabelas C.1. e C.3. são apresentados os resultados intermédios das análises das madeiras de *E. nitens* e *E. globulus*, respetivamente, assim como os tempos de retenção e áreas de integração de cada açúcar. Nas Tabelas C.5. e C.7. são apresentados os resultados das análises dos açúcares neutros das hemiceluloses isoladas de ambas as madeiras.

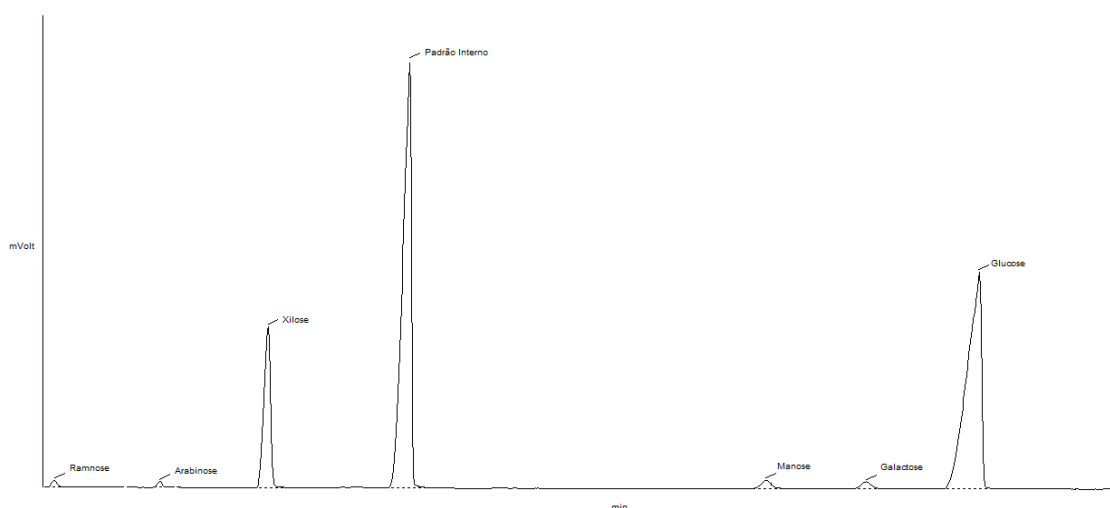


Figura D.1. - Cromatograma exemplo dos açúcares neutros da madeira de *E. nitens* obtido por GC-FID.

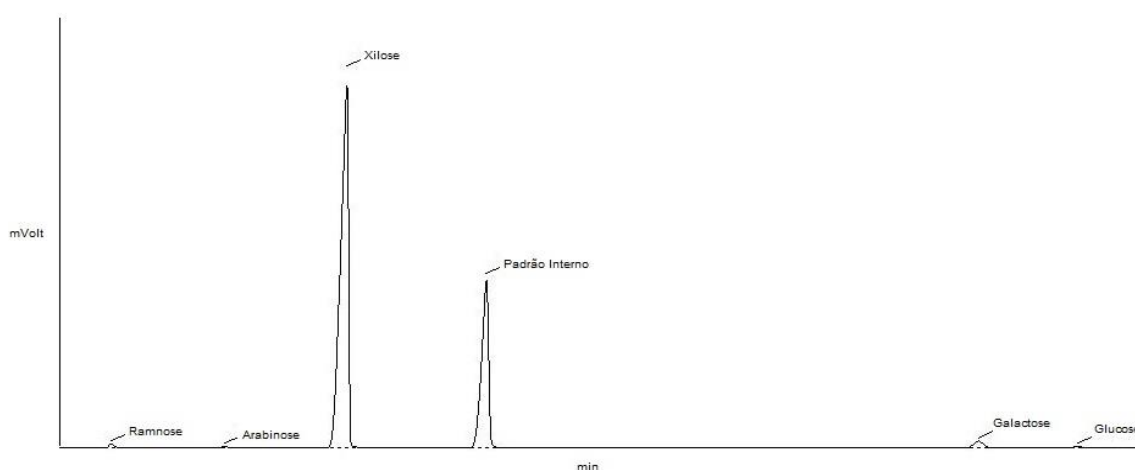


Figura D.2. - Cromatograma exemplo dos açúcares neutros da xilana XNIT obtido por GC-FID.

ANEXOS

Tabela C.1. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na madeira de *E. nitens* determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.

Padrão Interno		Ramnose		Arabinose		Xilose		Manose		Galactose		Glucose	
TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico
9,88	8986409	5,74	114730	6,96	114455	8,25	4310985	14,02	313742	15,19	272630	16,56	11855740
9,86	8435269	5,73	109807	6,96	109491	8,24	4054913	14,01	366650	15,17	246458	16,53	11019660
9,82	5891715	5,74	60899	6,96	61717	8,21	2275840	13,99	142700	15,15	149027	16,43	6127016
9,86	8383444	5,74	87486	6,96	85991	8,23	3184363	14,01	234488	15,18	215746	16,51	9434822
9,81	5443279	5,73	65512	6,95	61599	8,20	2160428	14,00	147803	15,15	159772	16,42	6307389
9,83	7036615	5,73	86626	6,95	80177	8,20	2780651	13,99	200874	15,16	208723	16,47	8311232

Tabela C.2. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da madeira de *Eucalyptus nitens*.

		% açúcar no total de açúcares					
m _{amostra} (mg)	m _{monossacarídeo} (mg)	Ramnose	Arabinose	Xilose	Manose	Galactose	Glucose
10,0	7,865	0,89	0,85	24,45	2,11	1,94	69,76
	7,850	0,90	0,87	24,55	2,57	1,89	69,23
	6,275	0,95	0,94	24,55	1,93	2,11	69,53
	6,609	0,91	0,88	22,91	2,07	2,03	71,21
	6,835	0,98	0,91	23,17	1,95	2,17	70,82
	6,927	0,98	0,90	22,77	2,01	2,16	71,18
	Média	0,93	0,89	23,73	2,11	2,05	70,29

Tabela C.3. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na madeira de *E. globulus*_{ST} determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.

Padrão Interno		Ramnose		Arabinose		Xilose		Manose		Galactose		Glucose	
TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico
9,87	10975350	5,74	78470	6,96	76510	8,20	2518186	13,99	178888	15,14	242932	16,46	8362318
9,84	8404487	5,73	60895	6,94	65367	8,19	1911326	13,97	135751	15,13	192216	16,40	6410225
9,82	6940940	5,73	57081	6,94	59559	8,19	2047074	13,96	130653	15,12	197790	16,39	6127090
9,85	10706860	5,72	84040	6,93	93468	8,20	2991823	13,96	213208	15,13	308899	16,48	10242700

Tabela C.4. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da madeira de *Eucalyptus globulus*_{ST}.

m _{amostra} (mg)	m _{monossacarídeo} (mg)	% açúcar no total de açúcares					
		Ramnose	Arabinose	Xilose	Manose	Galactose	Glucose
10,0	4,442	1,03	1,03	20,24	1,98	2,69	73,02
	4,443	1,04	1,10	20,05	1,97	2,76	73,09
	5,243	0,96	0,99	22,26	1,88	2,77	71,14
	5,482	0,89	0,96	20,13	1,88	2,67	73,47
	Média	0,98	1,02	20,67	1,93	2,72	72,68

Tabela C.5. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na XNIT determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.

Padrão Interno		Ramnose		Arabinose		Xilose		Manose		Galactose		Glucose	
TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico
9,77	3883353	5,71	63320	6,94	32115	8,27	9436365	-	-	15,11	217354	16,18	48400
9,78	4246701	5,72	68760	6,94	34832	8,28	10199010	-	-	15,11	240029	16,19	38548

Tabela C.6. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da xilana XNIT.

		% açúcar no total de açúcares					
m _{amostra} (mg)	m _{monossacarídeo} (mg)	Ramnose	Arabinose	Xilose	Manose	Galactose	Glucose
10,0	10,402	0,81	0,48	94,11	0,00	2,44	2,17
	10,275	0,81	0,49	94,15	0,00	2,49	2,06
	Média	0,81	0,48	94,13	0,00	2,46	2,12

Tabela C.7. - Tempos de retenção e áreas dos picos correspondentes a cada açúcar presente na XGLO_{ST} determinados por GC-FID pelo método dos açúcares neutros.

Padrão Interno		Ramnose		Arabinose		Xilose		Manose		Galactose		Glucose	
TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico	TR (min)	Área pico
9,78	5585453	5,71	58802	6,93	33785	8,23	7452273	-	-	15,08	263690	16,15	59172
9,76	3841832	5,71	40890	6,93	23694	8,22	5202897	-	-	15,10	182066	16,17	37234

Tabela C.8. - Percentagem de cada açúcar no total de açúcares da xilana XGLO_{ST}.

m_{amostra} (mg)	m_{monossacarídeo} (mg)	% açúcar no total de açúcares					
		Ramnose	Arabinose	Xilose	Manose	Galactose	Glucose
10,1	5,895	1,01	0,71	90,87	0,00	3,70	3,70
	5,974	1,01	0,71	91,03	0,00	3,67	3,59
	Média	1,01	0,71	90,95	0,00	3,68	3,65

7.5. Anexo E – Análise Py/GC-MS

Feita a análise de Py/GC-MS à lenhina dioxano da madeira de *Eucalyptus nitens*, na Tabela E.1. encontram-se os picos cromatográficos representados na Figura 13 numerados e identificados, juntamente com as percentagens relativas de cada produto de degradação da lenhina.

Tabela E.1. - Monómeros fenólicos derivados da pirólise da lenhina dioxano de *Eucalyptus nitens* e respetivas percentagens relativas.

Nº pico	Composto	Percentagem relativa (%)	Unidade estrutural
1	guaiacol	2,6	G
2	4-methylguaiacol	0,9	G
3	4-vinylguaiacol	2,9	G
4	eugenol	0,3	G
5	syringol	12,3	S
6	<i>trans</i> -isoeugenol	1,2	G
7	4-methylsyringol	3,5	S
8	vanillin	1,4	G
9	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propyne	0,8	G
10	1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propyne	0,6	G
11	homovanillin	1,0	G
12	4-ethylsyringol	0,9	S
13	acetoguaiacone	1,1	G
14	4-vinylsyringol	9,4	S
15	guaiaacylacetone	0,5	G
16	4-allylsyringol	2,0	S
17	Lignin derivative Not Identified (m/z 208)	0,3	-
18	guaiaacyl vinyl ketone	1,1	G
19	<i>cis</i> -4-propenylsyringol	1,1	S
20	4-propenylsyringol	2,2	S
21	4-propenylsyringol	0,6	S
22	<i>trans</i> -4-propenylsyringol	5,4	S
23	syringaldehyde	10,0	S
24	homosyringaldehyde	5,0	S
25	acetosyringone	6,5	S

26	<i>trans</i> -coniferaldehyde	1,2	G
27	syringylacetone	2,3	S
28	propiosyringone	0,9	S
29	syringyl vinyl ketone	1,8	S
30	sinapyl alcohol isomer	1,8	S
31	<i>trans</i> -sinapaldehyde	9,1	S
	S	74,7	
	G	15,5	
	S:G	4,8	